



**Ana Margarida
Carvalho Teixeira**

**Oxidação de oleato de metilo a produtos de maior
valor acrescentado**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais Derivados de Recursos Renováveis, realizada sob orientação científica do Doutor Mário Manuel Quialheiro Simões, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Juan José Villaverde Mella, Estagiário de Pós-Doutoramento do CICECO e do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT, e da UE, através do Projecto ERA-NOEL (ERA-IB/BIO/0001/2008), no âmbito do FP6.



À minha mãe

o júri

presidente

Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre

Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Mário Manuel Quialheiro Simões

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Juan José Villaverde Mella

Estagiário de pós-doutoramento - CICECO, Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Maria de La Salette da Silva Balula

Investigadora Auxiliar - REQUIMTE, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

agradecimentos

Na realização deste trabalho pude contar com a colaboração de várias pessoas, às quais não posso deixar de expressar um profundo agradecimento. Aos meus orientadores, Professor Doutor Mário Manuel Quialheiro Simões e Doutor Juan José Villaverde Mella, mas também ao Professor Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre pelo interesse dedicado desde o primeiro instante e no decorrer de todo o trabalho; pela dedicação, exigência, sentido crítico, e disponibilidade constantes; pela excelente forma como, conjuntamente, orientaram e definiram todas as etapas e estratégias a seguir.

Ao apoio concedido pelo projecto ERA-NOEL: *“Novel enzyme tools for production of functional oleochemicals from unsaturated lipids”*.

À Doutora Isabel Vieira, que disponibilizou os POMs utilizados nos estudos de oxidação.

À Doutora Rosário Domingues, por facilitar a utilização do espectrofotómetro de UV-vis e do aparelho de ultra-sons.

A nível laboratorial, devo expressar uma gratidão enorme, e mais uma vez, ao Doutor Juan Villaverde, pela colaboração e orientação, pelo enorme estímulo, pela sua perseverança e capacidade de trabalho, pelos inestimáveis conselhos e pelo tempo que disponibilizou para me acompanhar.

A todos os membros do grupo Lignomacro, pelo companheirismo, simpatia, presença e todo o apoio prestado, em particular a Belinda.

À Teresa Ferreira, ao Jorge Carneiro e à Rita Teles pelo carinho, partilha e amizade demonstrados ao longo destes anos de convivência. E, muito especialmente, ao Nuno Loureiro e à Andrea Figueiredo, pelos bons momentos que me proporcionaram, dentro e fora do laboratório, por toda a ajuda, pela boa disposição e encorajamento.

À D. Orquídea Ribau, porque apesar da responsabilidade acrescida e falta de disponibilidade que tive durante o período de realização desta tese, escolheu continuar a contar com a minha colaboração na Sherbet, o que foi de grande ajuda.

Aos meus alunos, pelo modo como continuaram a empenhar-se durante a minha ausência, no período final deste trabalho.

Aos meus queridos Professores, Armando Basto e Paula Basto, pelo orgulho e especial atenção revelados, apesar da minha negligente dedicação e performance demonstradas por força das circunstâncias.

Um especial agradecimento à minha amiga Lúcia, pela presença de todos os dias e o apoio incondicional, pelos momentos de descontração e bom-humor. E também à Ana Catarina, que apesar da distância nunca deixou de manifestar o seu interesse.

Ao Bruno, por ter sido ele próprio e me ter ajudado a realizar o meu trabalho sem fazer exigências, pela paciência e compreensão. Pelos longos serões que passou a meu lado, em absoluto silêncio, enquanto eu trabalhava, apenas para me fazer companhia. Por todas as aulas em que me substituiu, mesmo depois de um dia cansativo. E por me dizer que sou capaz, mesmo quando eu digo que não.

Agradeço aos meus Pais e ao meu irmão André, porque sempre me incentivaram a fazer mais e melhor. Por me ensinarem a ultrapassar todos os obstáculos e a não desistir, por me acompanharem nas dificuldades e nas conquistas, e, sobretudo, pelo tanto de que abdicaram ao longo dos anos para que eu pudesse alcançar os meus objectivos. Amo-vos!

A Deus, que colocou cada uma destas pessoas no meu caminho!

...Aprendi que diplomas na parede não me fazem mais respeitável ou mais sábio.

...E que amigos não são apenas para guardar no fundo do peito, mas para mostrar que são amigos..."

Charles Chaplin

palavras-chave

Óleos vegetais, ácidos gordos, oleato de metilo, oxidação, polioxometalatos, peróxido de hidrogénio.

resumo

O interesse no uso de recursos renováveis como matéria-prima para a indústria química tem vindo a aumentar. Os óleos vegetais são uma fonte valiosa de hidrocarbonetos, que podem ser usados para a produção de produtos químicos com valor acrescentado, incluindo vários tipos de aplicações. Do ponto de vista químico, as cadeias de ácidos gordos com ligações duplas conjugadas e / ou em posições incomuns da cadeia alquílica são de elevado interesse prático.

Devido às suas características, nomeadamente pela versatilidade estrutural que exibem, os polioxometalatos são uma classe importante de compostos inorgânicos que tem atraído crescente atenção para aplicação como catalisadores, em reacções de oxidação de compostos orgânicos.

Foram realizados estudos usando oleato de metilo (OM) como substrato, sendo testadas as condições adequadas à sua oxidação. O éster metílico foi oxidado com peróxido de hidrogénio, um oxidante seguro e viável, na presença de polioxometalatos substituídos por metais de transição. A reacção ocorreu em condições suaves, a 80 ° C e como solvente utilizou-se o 1,2-DCE. Os produtos obtidos nas reacções de oxidação do OM foram caracterizados por CG-MS e a monitorização ao longo do tempo foi efectuada por GC-FID. Os principais produtos observados foram epóxidos e dióis. A maior percentagem de conversão do OM obtida foi de cerca de 40%. Foram realizadas experiências semelhantes, embora em meio aquoso, sem recurso a solventes clorados e as reacções foram favorecidas pela formação de micelas através da sonicação. Neste caso, as reacções revelaram-se muito mais lentas; no entanto, foi possível identificar por CG-MS os picos característicos dos compostos resultantes da oxidação do OM.

keywords

Vegetable oils, fatty acids, methyl oleate, oxidation, polyoxometalates, hydrogen peroxide

abstract

The interest on the use of renewable resources as raw material for chemical industry has increased. Vegetable oils are a valuable source of hydrocarbons that can be used for the production of chemicals with added-value, being used for many applications, including polymers production. From a chemical perspective, fatty acids chains containing conjugated double bonds and/or in unusual positions are of high practical interest.

Due to its characteristics, namely the structural versatility, polyoxometalates are an important class of inorganic compounds that have attracted increasing attention for applications as catalysts in oxidation of organic compounds.

Studies using methyl oleate (MO) as substrate were done, and the appropriate conditions to their oxidation were tested. The methyl ester was oxidized with hydrogen peroxide, a safe and feasible oxidant, in the presence of transition metal-substituted polyoxometalates. The reactions occurred under mild conditions, at 80 °C, in 1,2-DCE as solvent. The obtained products were characterized by GC-MS and the major products were epoxides and diols. The higher percentage of conversion of MO obtained reached 40%. Similar experiments were performed, although in an aqueous medium, without the chlorinated solvent. The reactions were favored by the formation of micelles with MO by sonication. In this case, the reactions were slower; however, it was possible to identify by GC-MS the characteristic peaks of compounds resulting from the oxidation of MO.

Índice

1. O estado da arte.....	3
1.1 Introdução	3
1.2 Objectivos.....	5
1.3 Biomassa e Biorrefinarias na Indústria Química.....	5
1.3.1 Biomassa.....	5
1.3.2 Biorrefinarias	7
1.3.2.1 Biorrefinarias de materiais lenhocelulósicos - 3ª geração	8
1.3.3. Fontes naturais de produtos químicos.....	9
1.3.3.1 Sacarídeos e Polissacarídeos	9
1.3.3.2 Lenhina.....	9
1.3.3.3 Proteínas	10
1.3.3.4 Triglicerídeos.....	10
1.4 Óleos vegetais.....	10
1.4.1 Oleoquímicos	13
1.5 Ácidos Gordos.....	16
1.5.1 Composição e estrutura dos ácidos gordos	16
1.5.2 Reacções dos ácidos gordos	18
1.5.2.1 Propriedades relacionadas com o grupo carboxilo.....	19
1.5.2.1.1 Hidrólise, esterificação e troca do éster.....	20
1.5.2.1.2 Reacções de oxidação	22
2. Catálise oxidativa	37
2.1 Catálise	37
2.2 O oxidante ideal	40
2.2.1 Métodos gerais de aumento de reactividade do H ₂ O ₂	42
2.3 Polioxometalatos	42
2.4 Epoxidação com H ₂ O ₂ catalisada por polioxometalatos.....	44
2.4.1 Oxidação de Alcenos Catalisada por POMs.....	47
3. Parte experimental	53
3.1 Reagentes e equipamentos.....	53

3.2 Métodos.....	54
3.2.1 Determinação de hidroperóxidos pelo método FOX.....	54
3.2.2 Método FOX: procedimento experimental	55
3.3 Estudos prévios	56
3.4 Procedimentos.....	58
3.4.1 Reacção de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE	58
3.4.2 Reacção de oxidação do oleato de metilo em meio aquoso.....	59
3.4.3 Reacção de oxidação do oleato de metilo em micro-ondas	60
4. Resultados e Discussão	65
4.1 Reacções de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE.....	65
4.2 Reacções de oxidação do oleato de metilo em meio aquoso.....	71
4.3 Detecção de hidroperóxidos pelo método Fox	77
4.4 Reacção de oxidação do oleato de metilo com outros POMs	79
4.5 Reacção de oxidação do oleato de metilo em micro-ondas	80
4.6 Cálculo do factor de resposta do oleato de metilo.....	80
5. Conclusões e perspectivas futuras.....	85
Bibliografia.....	90

Índice de figuras

Fig. 1- Principais pilares de uma economia com base na biomassa	8
Fig. 2 – Síntese de surfactantes à base de oleato de metilo	15
Fig. 3 - Equação geral da transesterificação de triglicerídeos utilizando metanol, dando origem a glicerol e ésteres metílicos	16
Fig. 4 – Ácidos gordos como materiais de partida para a síntese de novos compostos.....	18
Fig. 5- Reacções dos ácidos gordos	19
Fig. 6 – Reacções de troca do grupo carboxilo:.....	20
Fig. 7-Principal reacção de “auto-epoxidação” químico-enzimática de ácidos gordos insaturados	25
Fig. 8– Epoxidação do oleato de metilo	26
Fig. 9 - Oxidação radicalar com oxigénio molecular	27
Fig. 10- Mecanismo de auto-oxidação do oleato de metilo	29
Fig. 11 – Reacção de Wacker com oleato de metilo.....	30
Fig. 12 – Epoxidação enzimática de óleos vegetais	31
Fig. 13 – Clivagem de ácidos gordos ou de ésteres monoinsaturados	33
Fig. 14 – Diagrama de energia de uma reacção catalisada e de uma reacção não catalisada	38
Fig. 15 – Estrutura de um polioxometalato do tipo Keggin.	44
Fig. 16 – Representação poliédrica da estrutura de um anião do tipo sanduíche.....	44
Fig. 17- Conversões possíveis de epóxidos	46
Fig. 18- Oxidação do ciclo-hexeno catalisada por POMs	47
Fig. 19 – Recta de calibração para a quantificação de hidroperóxidos pelo método FOX.....	56
Fig. 20 – Conversão do oleato de metilo ao longo do tempo	57
Fig. 21 – Representação esquemática do procedimento de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE com o POM Fe ₄	59
Fig. 22- Representação esquemática do procedimento de oxidação do oleato de metilo em solução aquosa com o POM Fe ₄	60
Fig. 23- Representação esquemática do procedimento de oxidação do oleato de metilo em solução aquosa com o POM Fe ₄ realizada em micro-ondas	61
Fig.24– Principais produtos da reacção de oxidação do oleato de metilo com peróxido de hidrogénio catalisada pelo POM de Fe ₄ realizada em 1,2-DCE.....	65
Fig. 25- Cromatograma de GC-MS da reacção de oxidação do oleato de metilo realizada em 1,2-DCE	66
Fig. 26 – Espectro de massa do epóxido na oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE.....	66
Fig. 27 - -Espectro de massa do diol na oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE	67
Fig. 28- Cromatogramas obtidos por GC-FID na monitorização da reacção de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE	68
Fig. 29 – Percentagem de oleato de metilo na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo	68
Fig. 30 – Percentagem de epóxidos presentes na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo.....	70

Fig. 31 - Percentagem de dióis presentes na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo.....	70
Fig. 32- Principais produtos da reacção de oxidação do oleato de metilo com peróxido de hidrogénio catalisada pelo POM de Fe ₄ realizada em água, após sililação.	71
Fig. 33- Cromatograma de GC-MS da oxidação do oleato de metilo, realizada em água.	72
Fig. 34- Espectro de massa do epóxido na oxidação do oleato de metilo, realizada em água.....	72
Fig. 35-Espectro massa do diol sililado após oxidação do oleato de metilo, realizada em água	73
Fig. 36- Cromatogramas obtidos na monitorização por GC-FID da reacção de oxidação do oleato de metilo em água, na presença de H ₂ O ₂	74
Fig. 37- Cromatogramas obtidos na monitorização por GC-FID da reacção de oxidação do oleato de metilo em água, na ausência de H ₂ O ₂	74
Fig. 38- Percentagem de oleato de metilo presente nas reacções em meio aquoso, na presença e na ausência de H ₂ O ₂ durante 48 horas.	75
Fig. 39 –Percentagem epóxidos nas reacções realizadas em meio aquoso, ao longo do tempo...	76
Fig. 40 - Percentagem de dióis nas reacções realizadas em meio aquoso, ao longo do tempo.....	76
Fig. 41 – Percentagem de hidroperóxidos presente na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo	77
Fig. 42 –Percentagem hidroperóxidos presente na reacção em meio aquoso, ao longo do tempo	77
Fig. 43 – Quantidades totais de produtos e de reagentes detectados nas reacções em 1,2-DCE, ao longo do tempo	78
Fig. 44- Quantidades totais de produtos e de reagentes detectados em meio aquoso na reacção em água, ao longo do tempo	79
Fig. 45 - Cromatogramas obtidos por GC-FID para o cálculo do factor de resposta do oleato de metilo	81
Fig. 46 – Cálculo do factor de resposta do oleato de metilo utilizado nas reacções de oxidação com POM.....	81

Índice de Tabelas

Tabela 1. Exemplos de ácidos gordos de origem animal e vegetal.....	17
Tabela 2 – Vias para a preparação de ésteres	21
Tabela 3 – Exemplo de dadores de átomos de oxigénio.....	41
Tabela 4- Conversão do oleato de metilo na reacção de oxidação realizada em 1,2-DCE, ao longo do tempo.....	69
Tabela 5- Conversão do oleato de metilo ao longo do tempo na reacção ocorrida em água	75

Índice de Abreviaturas

BSTFA - N,O-*bis*(trimetilsilil)trifluoroacetamida

FOX - *Ferrous oxidation xylenol Orange*

GC-FID - Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

GC-MS - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

ESI-MS - Espectrometria de massa de ionização por *electrospray*

LCF - Biorrefinarias com base em matéria-prima lenhocelulósica

POM BFe - $\text{TBA}_4\text{H}_2\text{BFe}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$

POM BMn - $\text{TBA}_4\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

POM Fe4 - $\text{TBA}_6[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$

POM PFe - $\text{TBA}_4\text{PFe}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$

POM SiFe - $\text{TBA}_4\text{HSiFe}(\text{H}_2\text{O})\text{W}_{11}\text{O}_{39} \cdot \text{H}_2\text{O}$

POMs - Polioxometalatos

TBA - Tetrabutylamónio

TMCS - Trimetilclorosilano

TMS - Trimetilsilano

UV-vis - Espectrofotometria de ultra-violeta e visível



CAPÍTULO 1

1. O estado da arte

1.1 Introdução

Actualmente, o petróleo é o recurso natural mais utilizado a nível industrial, constituindo uma fonte de matéria-prima não renovável, limitada e ambientalmente prejudicial. As suas aplicações surgem, normalmente, associadas a consequências devastadoras e irreversíveis, como a emissão de gases de efeito de estufa, perturbações significativas no equilíbrio natural do planeta, alteração dos ecossistemas, entre outras ^[1]. Estes factores, em conjunto com o constante aumento dos preços, e a viabilidade de utilização deste tipo de recursos têm fomentado um interesse, cada vez maior, pela utilização de fontes renováveis ^[2].

O crescimento económico sustentável necessita de fontes seguras de matéria-prima para produção industrial e a biomassa surge como alternativa viável ao excessivo consumo dos recursos fósseis. Hoje em dia, os óleos vegetais são considerados como a matéria-prima renovável de origem vegetal mais importante para a indústria química. Fazem parte de uma grande família de compostos, vulgarmente conhecidos por gorduras ou lípidos.

Os óleos vegetais são constituídos maioritariamente por triésteres de glicerol e ácidos gordos, comumente designados por triglicerídeos. Ao longo dos tempos têm encontrado aplicações tão variadas que vão da alimentação, aos combustíveis, aos lubrificantes, aos produtos de cosmética, aos surfactantes, entre muitas outras. Isto deve-se ao facto de fornecerem ácidos gordos com grau de pureza tão elevado, que podem ser usados para conversões químicas e para a síntese de compostos químicos puros. Os ácidos gordos, os ésteres metílicos, os álcoois e aminas de ácidos gordos, assim como o glicerol como produto secundário, são os oleoquímicos base. E podem ser quimicamente convertidos numa grande variedade de produtos ^[3].

Os triglicerídeos de ácidos gordos podem dar origem a produtos com propriedades distintas uma vez que a estrutura das suas cadeias pode ser muito diferente. Para serem convertidos em intermediários de maior valor acrescentado, que poderão ser utilizados como substratos em reacções de polimerização, é necessário aumentar a sua reactividade.

Vários métodos têm sido aplicados aos compostos de ácidos gordos para a funcionalização selectiva da cadeia alquílica. Por exemplo, a adição de catalisadores com metais de transição à ligação dupla carbono-carbono, por exemplo, do ácido oleico, como protótipo de um ácido gordo insaturado, levou a um grande número de novos compostos com propriedades interessantes. Também a funcionalização das ligações carbono-hidrogénio da cadeia alquílica, é possível com elevada selectividade ^[4-5].

Entre as várias reacções de conversão de ácidos gordos, a epoxidação revela-se bastante importante pela função que desempenha na funcionalização de ácidos gordos, pois dão origem a estruturas extremamente versáteis do ponto de vista químico, os epóxidos ^[3, 6].

A indústria química de óleos e gorduras detém já uma tecnologia madura, bem desenvolvida. Contudo, as pressões ambientais exigem processos mais limpos e o mercado procura novos produtos, tendo-se realizado recentes desenvolvimentos na área da química verde, utilizando processos limpos que consomem menos energia e utilizam fontes de recursos renováveis, reacções catalisadas por enzimas, usando processos ambientalmente benignos e novas abordagens para funcionalizar as cadeias carbonadas ^[7].

A versatilidade e acessibilidade de polioxometalatos como catalisadores, abre perspectivas para o desenvolvimento de sistemas de epoxidação eficazes, levando a várias aplicações nos ramos da química estrutural, da química analítica, medicina, electroquímica, entre outros ^[8-9]. A oxidação de compostos orgânicos catalisada por compostos deste tipo tem atraído bastante atenção. Neste tipo de reacções pode ser usada uma vasta gama de oxidantes, e o peróxido de hidrogénio surge como favorito, apresentando vantagens do ponto de vista ambiental quando comparado com outros dadores.

O ácido oleico, o ácido gordo maioritário de óleos como azeite de oliva e óleo de colza, e pode ser utilizado como substrato para síntese de diferentes tipos de materiais. Quando sofre esterificação com metanol dá origem ao oleato de metilo (OM). Neste trabalho foi utilizado oleato de metilo comercial como substrato modelo no estudo das reacções de oxidação estudadas, portanto não foi necessária a realização do processo de esterificação.

1.2 Objectivos

O principal objectivo deste trabalho foi a realização de estudos de oxidação de ésteres de ácidos gordos, nomeadamente o oleato de metilo como substrato modelo, utilizando-se complexos com metais de transição como catalisadores, na presença de peróxido de hidrogénio como agente oxidante.

Por conseguinte, seguiram-se diferentes etapas que contribuíram para um aprofundamento mais concreto do objectivo referido, tais como:

- ♦ Testar a eficiência de diferentes complexos de metais de transição (POMs) como catalisadores na reacção de oxidação do substrato modelo, utilizando peróxido de hidrogénio.
- ♦ Acompanhar por GC-MS a conversão do éster metílico utilizado e identificar os diferentes produtos de reacção observados.
- ♦ Monitorizar, por GC-FID, o progresso da reacção de oxidação.
- ♦ Identificar e quantificar a presença de hidroperóxidos na mistura reaccional através do método FOX.

1.3 Biomassa e Biorrefinarias na Indústria Química

1.3.1 Biomassa

A Natureza está em permanente renovação de matéria-prima, potencialmente útil para utilização na cadeia de produção de produtos químicos, diversos tipos de materiais, combustíveis, artigos de cosmética ou produtos farmacêuticos. A utilização industrial de matéria-prima proveniente de fontes como a agricultura e resíduos agro-florestais está ainda no seu início, existindo diferentes definições do próprio termo biomassa, sendo que a mais comum sugere que “biomassa” significa qualquer matéria orgânica que está disponível como recurso renovável, incluindo resíduos de colheitas e resíduos agro-florestais, matéria proveniente de suiniculturas, resíduos de culturas alimentares, plantas aquáticas, desperdícios de animais e outros tipos de resíduos ^[10-11].

Em termos de utilização de biomassa em contexto industrial, a definição é um tanto diferente. O termo “biomassa industrial” significa qualquer matéria

orgânica que está disponível de forma renovável, incluindo resíduos de colheitas e resíduos agro-florestais, restos de árvores, culturas alimentares, plantas aquáticas, madeira e resíduos de madeira, restos de animais e outros tipos de resíduos/desperdícios utilizáveis para efeito industrial (energia, combustíveis, produtos químicos, materiais) e inclui resíduos e co-resíduos provenientes de alimentos e do processamento destes ^[11].

A utilização de biomassa como matéria-prima para produzir de forma integrada uma vasta gama de produtos à semelhança do realizado numa refinaria petroquímica convencional, é um modelo recente e que deu origem ao conceito de “Bio-refinaria” ^[12]. Desta forma, a biomassa constituída maioritariamente por hidratos de carbono, lenhina, proteínas, ácidos gordos, vitaminas e outros tipos de compostos químicos pode ser convertida em combustíveis, energia e produtos químicos através de processos de conversão distintos (químicos, termoquímicos e biológicos) ^[11-12].

Existem diferentes tipos de produtos de base natural utilizados numa variedade de aplicações industriais. E estes podem ser genericamente classificados em diferentes categorias:

- ◆ Polímeros naturais de hidratos de carbono;
- ◆ Óleos e gorduras de origem vegetal;
- ◆ Materiais à base de terpenos;
- ◆ Produtos químicos de materiais contendo hidratos de carbono;
- ◆ Produtos da fermentação de fontes de hidratos de carbono ^[11].

Os óleos vegetais constituem alternativas importantes para a produção de propanodióis, polióis, ácidos dicarboxílicos, entre outros. Por intermédio de reacções industriais simples, vários oleoquímicos base estão disponíveis a partir de óleos vegetais, existindo com um grau de pureza tão elevado que podem ser utilizados na síntese de produtos quimicamente puros ^[13-16].

A substituição dos produtos da petroquímica por produtos obtidos de fontes renováveis será muito gradual; contudo, tem-se registado um interesse cada vez maior. A utilização de óleos vegetais como combustíveis líquidos tem sofrido um

forte aumento, sobretudo na Europa, onde o biocombustível é já um derivado importante de óleos como o óleo de girassol e o óleo de mamona ou de rícino.

Todos os produtos químicos com base na petroquímica têm grandes necessidades de consumo de energia bruta e as diferenças no consumo de recursos são tão elevadas que se assume que os produtos químicos à base de matérias-primas renováveis serão mais sustentáveis que os da petroquímica.

Apesar da tremenda variedade de recursos de biomassa disponíveis, apenas quatro estruturas químicas básicas presentes na biomassa são significativas para produção de combustíveis e produtos industriais, designadamente:

- sacarídeos e polissacarídeos (açúcares, amidos, celulose, hemicelulose);
- lenhina (polifenóis);
- triglicerídeos ou lípidos;
- proteínas (polímeros vegetais e animais compostos por aminoácidos) ^[17].

1.3.2 Biorrefinarias

Sob o ponto de vista económico e sustentável, o desenvolvimento de sistemas baseados na biomassa pode significar alterações ao nível da valorização da matéria-prima. Torna-se então necessário este novo tipo de economia, regida por um modelo de desenvolvimento económico e sustentável baseado na biomassa. Assim, surgem três novos factores, que constituem os pilares deste novo conceito (bioprodutos, biocombustíveis e bioenergia), designado por bioeconomia (figura 1) ^[11].

Na literatura podemos encontrar várias definições do conceito de biorrefinaria, umas ligeiramente diferentes de outras, no entanto assentam nos mesmos princípios básicos. De uma forma mais abrangente, podemos dizer que as biorrefinarias combinam as tecnologias necessárias entre as matérias-primas biogénicas, os intermediários industriais e os produtos finais ^[1] e integram processos de conversão e equipamentos para produção de combustíveis, energia e produtos químicos a partir de biomassa ^[18]. O desenvolvimento de biorrefinarias

representa a chave para o acesso a uma produção integrada de alimentos, produtos químicos, materiais e combustíveis do futuro ^[1, 17].

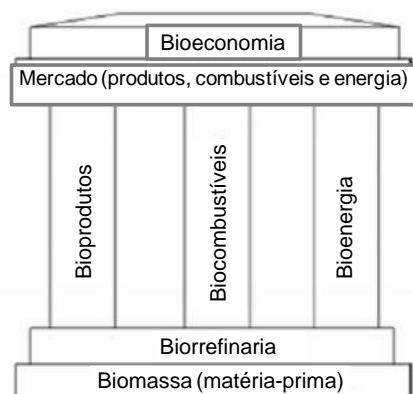


Fig. 1- Principais pilares de uma economia com base na biomassa ^[11]

Uma biorrefinaria tem como objectivo principal converter biomassa em produtos e materiais, aproveitando a complexidade da própria biomassa e com recurso a tecnologias que possam dar resposta às variadíssimas necessidades do consumidor actual, cada vez mais exigente ^[19].

Exemplo típico de biorrefinaria de 1ª geração é a moagem a seco para produção de etanol, que pode utilizar os grãos como matéria-prima e tem uma capacidade fixa de processamento, produzindo uma quantidade fixa de etanol, co-produtos e dióxido de carbono. O processo quase não apresenta flexibilidade e, por isso, pode ser útil para fins comparativos.

Relativamente às biorrefinarias de 2ª geração, um exemplo é a tecnologia de moagem a húmido, que utiliza grãos como matéria-prima e tem ainda a capacidade de produzir uma variedade de produtos finais. Esses produtos podem incluir amido, xarope de milho rico em frutose, etanol e óleo de milho. Este tipo de biorrefinaria abre inúmeras possibilidades de conexão entre as linhas de produção industrial e unidades de produção agrícola existentes.

1.3.2.1 Biorrefinarias de materiais lenhocelulósicos - 3ª geração

As biorrefinarias de 3ª geração serão, provavelmente, um caso de sucesso em termos de potencial a uma escala industrializada, uma vez que a disponibilidade da matéria-prima pode considerar-se constante, devido à sua

ocorrência natural, anteriormente mencionada. Devido ao seu maior grau de desenvolvimento distinguem-se das biorrefinarias de 1ª e 2ª geração e proporcionam a utilização de um conjunto mais vasto de biomassa, nomeadamente os resíduos provenientes da agricultura e resíduos florestais ^[11].

Inseridas nas biorrefinarias de 3ª geração encontram-se aquelas que têm como base a matéria-prima lenhocelulósica (LCF), que utilizam resíduos agrícolas, palha, madeira, resíduos de papel, entre outros, não oferecem concorrência à indústria alimentar e, por conseguinte, a implementação destas biorrefinarias pode representar um futuro promissor ^[11, 17, 20].

As biorrefinarias de 3ª geração e mais avançadas não foram ainda implementadas, mas utilizarão matéria agrícola e/ou biomassa florestal para produção de múltiplos produtos, como etanol para combustíveis, produtos químicos e polímeros ^[17].

1.3.3. Fontes naturais de produtos químicos

1.3.3.1 Sacarídeos e Polissacarídeos

Os sacarídeos e os polissacarídeos podem caracterizar-se como hidrocarbonetos devido à sua estrutura química à base de C, H, O. A maioria dos compostos ocorre naturalmente, tanto com estruturas anelares de cinco como de seis lados. Essas estruturas do anel podem incluir um ou dois anéis ligados (açúcares) ou podem ser cadeias de polímeros muito longas (celulose e hemicelulose) ^[13, 15, 17].

1.3.3.2 Lenhina

A lenhina é um polímero composto por unidades multi-substituídas, do metoxilo, arilpropano e hidrofénólicas. O polímero termofixo (cuja rigidez não se altera com a temperatura) resultante funciona como cola que mantém unidas as cadeias de celulose e hemicelulose nas fibras da planta para conferir estrutura e força. Juntos, constituem o recurso biológico mais abundante do planeta – lenhocelulose ^[6, 16-17].

1.3.3.3 Proteínas

Proteínas são poliamidas de cadeia longa constituídas exclusivamente por unidades de aminoácidos. As primeiras aplicações não alimentares das proteínas encontram-se actualmente em produtos de couro, colas e produtos de higiene pessoal, existindo até a oportunidade de criação de “desenho de proteínas”, por exemplo para cabos de alta resistência ou de filmes de polímeros e adesivos. Contudo, os progressos registados nesta área têm sido muito lentos ^[16-17].

1.3.3.4 Triglicerídeos

Os triglicerídeos são os componentes primários dos óleos vegetais e das gorduras animais. Independentemente da sua origem, estes materiais têm estrutura e composição química idênticas. Os óleos vegetais e as gorduras de origem animal são parte essencial da dieta humana. No entanto, os seus derivados têm aplicações em fins não alimentares, das quais falaremos mais adiante.

Na realidade, a utilização de óleos e gorduras para a produção industrial de produtos químicos é a maior contribuição para a indústria química actual constituída por recursos de biomassa ^[14, 16].

1.4 Óleos vegetais

A palavra óleo refere-se aos triglicerídeos que são líquidos à temperatura ambiente. Já os sólidos são chamados gorduras.

Desde tempos muito remotos, os óleos já encontravam utilizações como combustível para iluminação, por exemplo através da queima de azeite nas lamparinas, e há evidências de que o mesmo óleo era utilizado como lubrificante, quando o Homem necessitava de movimentar pedras de grandes dimensões, para a construção das pirâmides.

Uma vez que a produção anual de petróleo e gás é cerca de 30 vezes maior que a de óleos e gorduras e a grande maioria destas é necessariamente

consumida como alimento, o impacto da utilização de produtos “amigos do ambiente” à base de óleos e gorduras só pode ter um efeito marginal sobre o consumo total e o consumo de produtos derivados de óleos minerais [6, 16].

Os principais países que estão envolvidos na utilização de óleos vegetais localizam-se na Ásia, devido às condições climáticas propícias para o desenvolvimento da actividade agrícola, sendo Malásia, Indonésia e Filipinas os principais produtores. Na Europa e nos Estados Unidos predomina a produção de gorduras provenientes da biomassa animal. A produção anual global de óleos vegetais entre 2007/2008 foi de cerca de 128 milhões de toneladas (Mt), aumentando para 132 Mt entre 2008/2009 e para 2009/2010 é esperada uma produção de cerca de 137 Mt [21-22].

Os óleos são extraídos a partir de sementes de oleaginosas e têm uma grande variedade de aplicações: na alimentação ou como biocombustíveis, lubrificantes, tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos, plastificantes e ainda em materiais utilizados na área da construção [23].

O processamento dos óleos vegetais é realizado através de reacções que resultam na produção de derivados de moléculas do triglicerídeo original. A composição em ácidos gordos no óleo, em relação ao comprimento da cadeia ou à presença de outros grupos funcionais, influencia as características e as aplicações dos seus derivados.

As características mais importantes que afectam as propriedades físicas e químicas de cada óleo são a estereoquímica das ligações duplas das cadeias de ácidos gordos, o seu grau de insaturação, assim como o comprimento da cadeia carbonada desses ácidos.

Um óleo é sempre composto por uma mistura de triglicerídeos contendo diferentes resíduos de ácidos gordos. O comprimento das cadeias destes ácidos gordos pode conter entre 14 a 22 carbonos e de 0-5 ligações duplas, localizadas em posições distintas da cadeia e em sequências conjugadas (encontradas em óleos menos abundantes) ou não conjugadas. A composição dos ácidos gordos pode variar de acordo com a planta, o tipo de cultura, a estação do ano e com as condições de crescimento [7, 24].

Predominantemente, o ácido oleico proveniente do girassol, o ácido linoleico da soja, o ácido linolénico proveniente da linhaça, o ácido erúcico da colza e o ácido ricinoleico - um ácido gordo enantiomericamente puro, proveniente do óleo de mamona - foram utilizados durante os últimos 20 anos para estudar a química orgânica por detrás das ligações duplas dos ácidos gordos insaturados, os respectivos ésteres e álcoois.

Uma vez que os óleos vegetais são triglicerídeos, uma das suas reacções mais importantes é a transesterificação em ésteres metílicos e glicerol. Anualmente, em todo o mundo, são produzidas cerca de 700 000 toneladas de ésteres metílicos de ácidos gordos para utilizações químicas ^[21, 25]. As ligações duplas presentes nas cadeias de ácidos gordos são um importante ponto de partida para a modificação da cadeia hidrocarbonada para produção de novos tipos de matéria-prima. Um exemplo é o tratamento a que se sujeitam estes óleos, utilizando diferentes produtos químicos, no sentido de converter as ligações duplas das suas cadeias em grupos hidroxilo e a mistura de polióis resultante pode ser utilizada em conjunto com compostos, como isocianatos, para formar poliuretanos. Este tipo de modificação química sobre os óleos vegetais pode contribuir para a formação de novos compostos com propriedades interessantes, incluindo ácidos gordos de cadeia média, diácidos de cadeia longa, ácidos gordos hidroxilados e ácidos gordos insaturados. O tratamento de óleos vegetais pode, contudo, aumentar o custo total e o impacto ambiental da sua utilização para fins industriais ^[7, 24].

A composição em ácidos gordos pode ser diferente dependendo de cada óleo. O óleo de linhaça, por exemplo, consiste maioritariamente em ácido linolénico (ácido *cis*-9,12,15-octadecatrienóico) e ácido linoleico (ácido *cis*-9,12-octadecadienóico), enquanto no óleo de mamona o ácido gordo maioritário é o ácido ricinoleico (ácido(9Z,12R)-12-hidroxi-9-octadecenóico), fornecendo uma funcionalidade adicional à sua natureza química ^[7, 26-27].

1.4.1 Oleoquímicos

Por analogia com os produtos da petroquímica, assim designados pelas características dos seus produtos base, é comum encontrar a designação Oleoquímicos, que dirá então respeito aos produtos químicos com base em óleos, vegetais e/ animais, e nos seus derivados. Os oleoquímicos considerados básicos são os ácidos, os ésteres metílicos, os álcoois, as aminas (ou outros compostos azotados) e o glicerol ^[16].

Os ácidos gordos são usados em grandes quantidades para produzir sabões, ésteres e aminas e têm ainda outras aplicações menores. Os ésteres podem ser obtidos por esterificação de ácidos e álcoois ou a partir de ésteres já existentes, incluindo triglicerídeos, por reacção com álcoois (alcoólise), ácidos (acidólise) ou outros ésteres (transesterificação). À escala industrial, a produção de ésteres é mais comumente realizada por metanólise de triglicerídeos de óleos e gorduras, na presença de um catalisador adequado que pode ser ácido, alcalino ou enzimático. A metanólise em grande escala é utilizada para produzir ésteres metílicos para usar como biocombustível, como solvente ou como um intermediário na produção de álcoois ^[4, 16].

A produção de álcoois de cadeias longas é um processo industrial importante. A hidrogenação catalítica de ésteres metílicos de ácidos gordos resulta em álcoois gordos de cadeia longa. Estes podem também ser produzidos a partir de matérias-primas da petroquímica, no entanto é importante notar a utilização de matéria-prima renovável que neste tipo de aplicações está a acontecer. Os álcoois derivados de óleos vegetais e gorduras revelam um ciclo de vida mais favorável do que os álcoois com origem na petroquímica e demonstram ser um exemplo importante de que os produtos químicos base derivados de matérias-primas de fontes renováveis podem ser comercialmente competitivos ^[16, 28].

As chamadas aminas gordas são o ponto de partida para diversos tipos de compostos azotados utilizados como surfactantes. São produzidas a partir de ácidos gordos numa sequência reaccional na qual o nitrilo é um intermediário ^[16, 28].

Em relação aos surfactantes, parte da molécula (a cadeia alquílica) é lipofílica (hidrofóbica) e outra parte hidrofílica (lipofóbica). As propriedades fundamentais dos surfactantes tornam as suas aplicações praticamente ilimitadas. Podem actuar como agentes emulsionantes, detergentes, lubrificantes, herbicidas, agentes humectantes, cosméticos, amaciadores, entre outras aplicações ^[6, 16]. Os surfactantes de poliglicerol podem ser obtidos a partir de compostos epoxidados ou da polimerização do glicerol. O potencial dos surfactantes em que lhes sejam introduzidas ramificações pode torná-los ainda mais interessantes; é o caso duma classe de surfactantes poliglicerídeo que foi obtida a partir do glicerol e do oleato de metilo, utilizando como catalisador apenas hidróxido de sódio, como podemos observar na figura 2 ^[6, 16].

Em relação ao sector dos lubrificantes os olequímicos baseados em ésteres de ácidos gordos têm provado ser poderosas alternativas aos óleos minerais convencionais ^[16].

Existem dois tipos de ésteres lubrificantes, que podem substituir os óleos minerais. Estes podem ser ésteres de glicerol seleccionados para o efeito, ou podem ser ésteres produzidos a partir de álcoois e ácidos carboxílicos que tanto podem, ou não, derivar de óleos e gorduras ^[16]. O ácido oleico é termicamente mais estável do que as gorduras polinsaturadas e, portanto, é muito requerido como componentes de óleos vegetais para aplicação em lubrificantes ^[6].

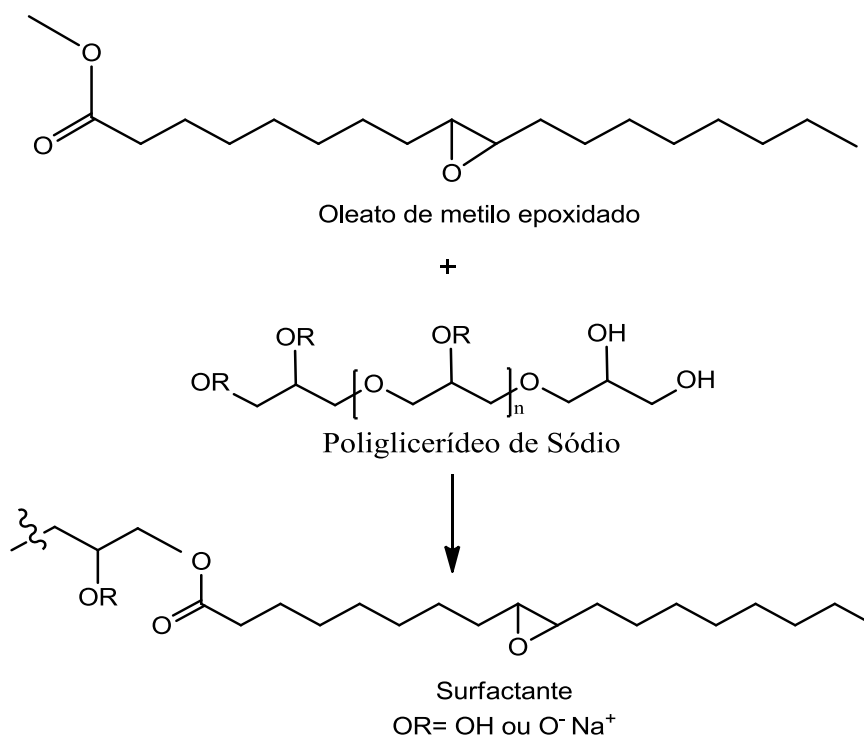


Fig. 2 – Síntese de surfactantes à base de oleato de metilo

Por fim, temos o biocombustível, e a sua designação geralmente descreve os ésteres metílicos de óleos naturais disponíveis ou gorduras preparadas para utilização como combustível automóvel. Os ésteres metílicos podem ser usados em substituição total ou parcial do combustível convencional.

Os ésteres metílicos são preferidos pois a tecnologia de produção destes em grande escala já existe. Além disso, há algum interesse em ésteres etílicos, uma vez que estes podem ser obtidos com etanol.

Os ácidos gordos livres são obtidos por hidrólise dos triglicerídeos em água, num processo contínuo a uma pressão de 20-60 *bar* e temperatura de 250 °C. Os ésteres de ácidos gordos são produzidos por transesterificação dos triglicerídeos com o respectivo álcool, sobretudo o metanol, figura 3 ^[4].

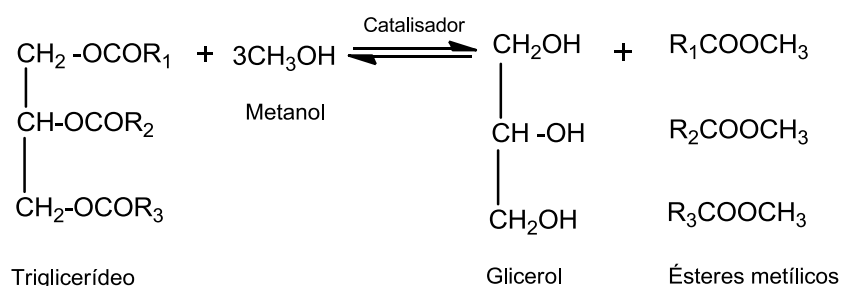


Fig. 3 - Equação geral da transesterificação de triglicerídeos utilizando metanol, dando origem a glicerol e ésteres metílicos

1.5 Ácidos Gordos

Tipicamente, a maioria das reacções neste tipo de compostos ocorre no grupo carboxilo do ácido gordo, enquanto uma pequena percentagem diz respeito a transformações da cadeia alquílica. No entanto, é interessante um progresso ao nível das reacções ao longo das cadeias devido ao seu potencial para alargar o leque de compostos obtidos a partir de óleos e gorduras.

1.5.1 Composição e estrutura dos ácidos gordos

Os ácidos gordos, esterificados em glicerol, são os constituintes principais de lípidos e gorduras. Dependendo do número de ácidos gordos que se ligam a uma molécula de glicerol, classificam-se em monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos [7, 27, 29].

A sua fórmula química é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. Formam uma cadeia linear, não ramificada, de átomos de carbono com um grupo carboxilo terminal. Os triglicerídeos são óleos de vegetais e de gorduras de origem animal, incluindo substâncias comumente conhecidas como os óleos de soja e de girassol [30].

Os ácidos gordos comuns em tecidos de plantas são compostos com C_{16} e C_{18} de cadeia curta com zero a três ligações duplas em configuração *cis*.

Estes ácidos também existem em abundância em tecidos animais, em conjunto com um número de outros componentes de cadeia um pouco mais longa e com mais de seis ligações duplas *cis* separadas por grupos metilénicos.

Os nomes sistemáticos e triviais dos ácidos gordos saturados mais comuns, de origem animal e vegetal, encontram-se indicados na tabela 1 [29].

Tabela 1. Exemplos de ácidos gordos de origem animal e vegetal^[29]

Nome sistemático	Nome trivial	Insaturações
Etanóico	Acético	2:0
Butanóico	Butírico	4:0
Hexanóico	Capróico	6:0
Octanóico	Caprílico	8:0
Decanóico	Cáprico	10:0
Dodecanóico	Láurico	12:0
Tetradecanóico	Mirístico	14:0
Hexadecanóico	Palmítico	16:0
Octadecanóico	Esteárico	18:0

O ácido gordo saturado mais abundante na Natureza é o ácido hexadecanóico ou palmítico. Todos os ácidos gordos saturados com número par de átomos de carbono, entre C_2 e C_{30} são encontrados na Natureza, mas apenas os homólogos C_{14} a C_{18} são encontrados em concentrações apreciáveis em glicerolípidos, além de uma gama restrita de óleos e gorduras comerciais.

Na figura. 4 podemos ver as estruturas químicas dos ácidos gordos insaturados predominantes em óleos e gorduras vegetais, nomeadamente o ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolénico.

Os ácidos gordos de cadeia ramificada são sintetizados por alguns microrganismos. Podendo ainda entrar nos tecidos animais através da alimentação, especialmente dos ruminantes.

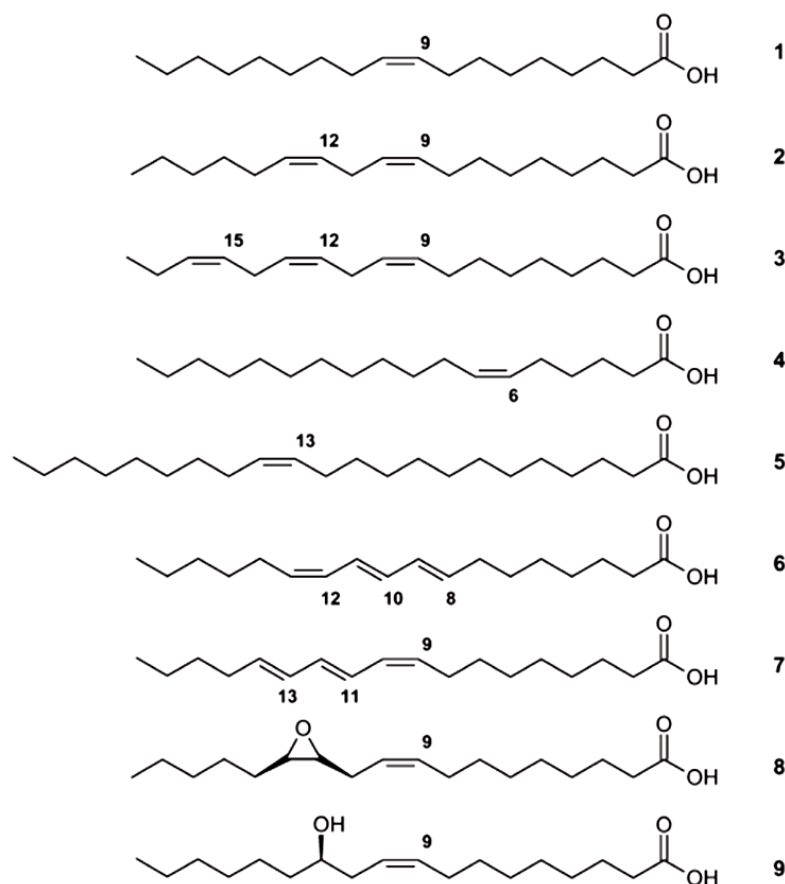


Fig. 4 – Ácidos gordos como materiais de partida para a síntese de novos compostos ^[3].

1) Ác. oleico; 2) Ác. linoleico; 3) Ác. linolénico; 4) Ác. petroselinico; 5) Ác. erúxico; 6) Ác. calêndico; 7) Ác. α-eleosteárico; 8) Ác. vernólico; 9) Ác. ricinoleico.

1.5.2 Reacções dos ácidos gordos

A exploração industrial de óleos e gorduras para utilização na alimentação ou em produtos baseia-se na modificação química tanto dos grupos carboxilo, como das insaturações presentes nas cadeias dos ácidos gordos. Apesar dos locais mais reactivos nas moléculas de ácidos gordos serem os grupos carboxilo e as ligações duplas, os metilenos adjacentes a estas são activados, aumentando a sua reactividade. As cadeias saturadas raramente exibem reactividade.

Os ácidos gordos que contêm ligações duplas carbono-carbono em posições incomuns da cadeia alquílica e/ou possuem ligações duplas conjugadas são mais interessantes do ponto de vista químico.

Existe uma série de investigações documentada relativas à oxigenação de óleos e gorduras vegetais. Na figura 5 encontram-se esquematizadas as

diferentes reacções que ocorrem no grupo carboxilo e na cadeia alquílica dos ácidos gordos, para obtenção de produtos de valor acrescentado. Entre as várias reacções existentes, foram descritas com algum detalhe apenas algumas. Nomeadamente, as reacções que têm vindo a conquistar relevância pelo tipo de produtos que originam, com aplicações em polímeros e produtos de química fina, por exemplo [4-5, 17, 31].

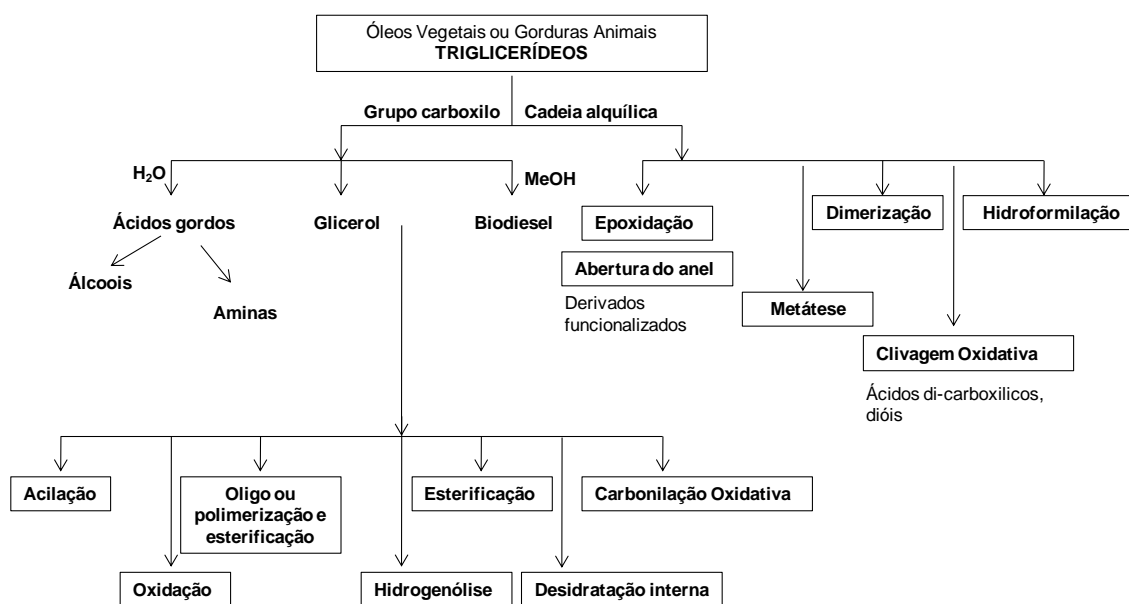


Fig. 5- Reacções dos ácidos gordos [Adaptado de 5]

1.5.2.1 Propriedades relacionadas com o grupo carboxilo

As reacções dos grupos funcionais carboxilo e éster representam uma fatia significativa da química dos lípidos. Os ésteres metílicos são cada vez mais utilizados como biocombustível, como solvente e como fonte de álcoois. A gama de reacções é vasta e inclui hidrólise, alcoólise, acidólise, esterificação, transesterificação e síntese de trigliceróis. O ponto de partida para estas reacções pode ser ácidos ou ésteres.

A maioria das reacções necessárias para converter triglicerídeos em ácidos gordos e nos seus derivados requer um catalisador adequado. Este, geralmente, é ácido ou básico, mas existe um grande interesse na potencial utilização de

enzimas que, cada vez mais, estão disponíveis em formas estáveis à escala industrial ^[16].

Os chamados oxidantes verdes, como o oxigénio do ar e o peróxido de hidrogénio poderão ser utilizados mais intensamente em transformações de ácidos gordos, melhorando os sistemas catalíticos e aumentando os rendimentos dos produtos desejados

1.5.2.1.1 Hidrólise, esterificação e troca do éster

A produção de álcoois de cadeia longa é um processo industrial importante. A hidrogenação catalítica de ésteres metílicos de ácidos gordos resulta em álcoois de cadeia longa a cerca de 200 °C. É mais importante ainda o facto de que álcoois derivados de gorduras e óleos como matéria-prima renovável exibem um ciclo de vida mais favorável do que os álcoois derivados de fontes da petroquímica e demonstram que são um importante exemplo de como os produtos químicos com base em recursos renováveis que podem ser comercialmente competitivos ^[4].

As reacções de conversão de ácidos em ésteres ou vice-versa e a troca de grupos éster estão entre as reacções mais utilizadas para ácidos gordos e na química de lípidos ^[4, 28].

A figura 6 ilustra os diferentes tipos de reacções que habitualmente ocorrem nos triglicerídeos.

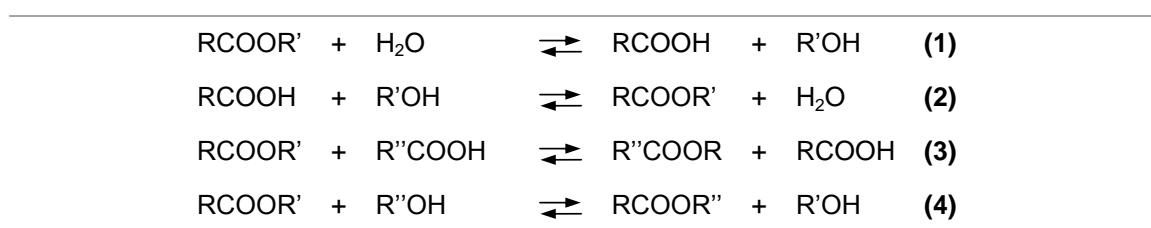


Fig. 6 – Reacções de troca do grupo carboxilo: (1) hidrólise (2) esterificação (3) acidólise (4) alcoólise ou transesterificação ^[28]. O éster de partida RCOOR' é habitualmente um triglicerídeo.

Como as matérias-primas primárias são óleos e gorduras, o glicerol é produzido como um valioso sub-produto. As condições de reacção com

recuperação eficiente do glicerol são necessárias para maximizar a economia de produção em grande escala [7, 14, 16, 32].

i. Hidrólise

A reacção de hidrólise pode ser catalisada por um ácido, uma base ou por uma lipase, mas também pode acontecer como uma reacção não catalisada entre a gordura e água dissolvida na fase gorda, a temperatura e pressão adequadas.

A produção industrial de ácidos gordos por separação da gordura utiliza a reacção directa entre a água e as gorduras, que se dá rapidamente a cerca de 250 °C e 2-6 MPa. Sob estas condições, a água é moderadamente solúvel na fase gorda e dá-se a hidrólise gradual dos triglicerídeos sem adição de catalisadores. A reacção é realizada em contracorrente de água que remove o glicerol formado, havendo uma conversão de ácidos gordos de 99%. O glicerol é então recuperado da fase aquosa [28].

ii. Esterificação

Os ésteres podem ser obtidos a partir de ácidos ou de ésteres já existentes, através da troca de grupos alquilo ou acilo (tabela 2). Estas possibilidades derivam da natureza reversível do processo de esterificação.

Tabela 2 – Vias para a preparação de ésteres

Reagentes	Tipo de reacção
Ácido carboxílico e álcool	Esterificação
Éster e álcool	Alcoólise ou Transesterificação
Éster e ácido	Acidólise

O ácido gordo ou os grupos álcool presentes num éster podem ser trocados de diferentes maneiras: por reacção com excesso de outro ácido gordo, álcoois ou outros ésteres. Geralmente, o ponto de partida é um triglicerídeo e

estas reacções oferecem vias através das quais a composição e as propriedades dos óleos e gorduras podem ser modificadas.

A transesterificação é uma reacção entre um éster e um álcool, que ocorre na presença de catalisadores. É uma reacção de equilíbrio, que se dá pelo contacto entre os reagentes. ^[16, 32-33]. Neste tipo de reacção utiliza-se um excesso de metanol, no sentido de proporcionar um deslocamento máximo do equilíbrio no sentido da formação de ésteres metílicos.

Na transesterificação de óleos vegetais com o intuito de produzir biocombustível são utilizados apenas álcoois primários, como o metanol e o etanol, devido ao comprimento e polaridade das suas cadeias. No entanto, é preferível a utilização de metanol devido à sua menor percentagem de água, visto que leva à formação de ácidos gordos, através da hidrólise dos ésteres, dificultando a separação do glicerol dos ésteres metílicos ^[34].

1.5.2.1.2 Reacções de oxidação

A oxidação de ácidos gordos insaturados com ligações duplas carbono-carbono e produção de novas substâncias são reacções de grande interesse prático. A oxidação tradicional com hidroperóxidos orgânicos apresenta complicações, nomeadamente o elevado consumo de matéria-prima e o risco de explosão associado. Os sistemas catalíticos baseados em polioxometalatos em combinação com catalisadores de transferência de fase, que garantem a oxidação de olefinas com peróxido de hidrogénio, podem ser de especial interesse para produção de epóxidos comercialmente importantes. Também os ésteres metílicos de ácidos gordos insaturados podem ser oxidados com recurso a sistemas idênticos ao anterior.

A molécula de oxigénio existe em duas formas diferentes – no seu estado fundamental está na forma de tripleto ($^3\text{O}_2$) e no estado excitado está na forma de singuleto ($^1\text{O}_2$). Ambos reagem com sistemas olefínicos e enquanto partilham algumas similaridades, existem algumas diferenças importantes entre as reacções destas duas diferentes formas do oxigénio. O tripleto é um di-radical $\bullet\text{O}-\text{O}\bullet$ e reage principalmente nos centros alílicos originando hidroperóxidos alílicos. Pelo contrário, o singuleto é electrofílico reagindo com sistemas electrofílicos ricos em

electrões, e produzindo também hidroperóxidos alílicos ^[7, 16].

A oxidação de lípidos pode ocorrer através de processos enzimáticos e não-enzimáticos e estes últimos podem envolver o oxigénio na forma de tripleto ou de singuleto. A oxidação pode se promovida por aquecimento, luz, metais e vários iniciadores, e pode ser inibida por antioxidantes actuando de diferentes maneiras ^[16].

A cadeia alquílica do ácido gordo é susceptível à oxidação, tanto ao nível das duplas ligações como ao nível dos carbonos alílicos adjacentes. Os radicais livres e a foto-oxidação desses carbonos são responsáveis pela deterioração de óleos e gorduras insaturados, resultando na alteração do sabor e na redução da sua qualidade nutricional. No entanto, podem ser deliberadamente usados para polimerizar óleos.

Em síntese de produtos químicos orgânicos finos, a oxidação de substratos insaturados é executada geralmente com recurso a hidroperóxidos orgânicos e sais de molibdénio ou tungsténio como catalisadores. Contudo, uma vez que a realização deste tipo de reacções é bastante perigosa, estão limitadas à indústria. Por isso, sistemas catalíticos baseados em polioxometalatos, com peróxido de hidrogénio, podem ser de particular interesse para a produção de epóxidos comercialmente importantes ^[35].

i. Epoxidação

A epoxidação é a reacção pela qual os compostos olefínicos são convertidos em éteres cíclicos denominados epóxidos. É uma reacção importante realizada quer em laboratório, quer como processo industrial. A epoxidação é mais comumente realizada por reacção do ácido, o éster alquílico ou éster do glicerol com um peroxiácido orgânico $[RC(=O)OOH]$ que é, geralmente, preparado por reacção do H_2O_2 com um ácido carboxílico $[RC(=O)OH]$ e, quando necessário, um catalisador ácido.

Ao nível industrial a epoxidação é mais frequentemente realizada com os ácidos peroxifórmico e peroxiacético, mas em laboratório podem ser mais convenientes outros peroxiácidos derivados dos ácidos trifluoracético, láurico,

benzóico e 3-clorobenzóico, mais adequados para reacções em menor escala, podendo ser armazenados a temperaturas entre os 0-20 °C [7, 16].

A reacção de epoxidação é exotérmica e devem ser evitadas concentrações elevadas de peroxiácido. Esta reacção é um processo de adição *cis*, e o ácido oleico resulta no ácido esteárico *cis*-9,10-epóxido. A reacção é praticamente quantitativa, no entanto existe alguma perda de produto através da reacção de abertura do anel entre o epóxido e o ácido carboxílico [24].

Os epóxidos são éteres bastante reactivos, em parte devido à tensão estérica do seu anel e, em meio ácido, quando a função epóxido é protonada, essa reactividade aumenta. Mas quer estejam na sua forma protonada quer não, os epóxidos reagem com nucleófilos para dar origem a moléculas bifuncionais de anel aberto. Reagentes típicos como água, álcoois, ácidos carboxílicos e aminas originam produtos como os dióis, por exemplo [16].

Os epóxidos são produzidos por reacção das duplas ligações com perácidos. Têm sido utilizados numerosos métodos, particularmente com o ácido oleico, como a epoxidação com aldeídos e oxigénio molecular, H₂O₂/heteropoliácidos de tungsténio e H₂O₂/metiltrioxorénio. Infelizmente, até agora, nenhum destes métodos se revelou útil em termos industriais [24, 31, 36].

A epoxidação químico-enzimática é de considerável interesse pois este método suprime totalmente a abertura do anel epóxido. Podemos ver através da figura 6 que, inicialmente, o ácido gordo insaturado ou éster é convertido num ácido percarboxílico insaturado numa reacção catalisada por uma lipase com H₂O₂, de seguida é auto-epoxidado através de uma reacção intermolecular. Na segunda etapa da reacção não há envolvimento da enzima, seguindo-se os passos da reacção de epoxidação de Prilezhaev [7, 24].

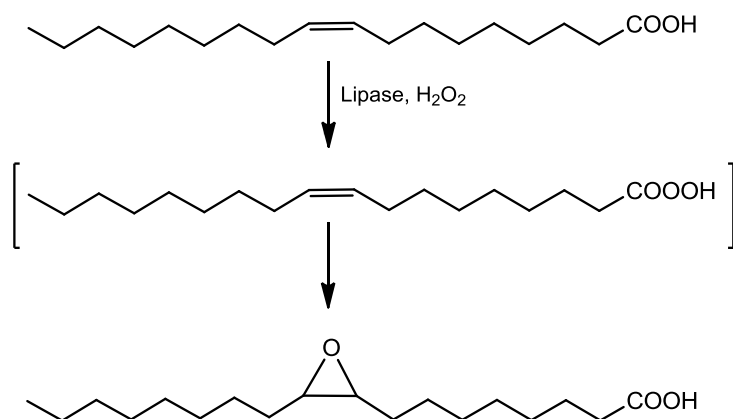


Fig. 7- Principal reacção de “auto-epoxidação” químico-enzimática de ácidos gordos insaturados: formação intermediária enzimática do ácido peroxioleico (estrutura representada) a partir do ácido oleico ^[5, 16].

A reacção de Prilezhaev é o método mais aplicado na indústria para a epoxidação de ácidos gordos e de triglicerídeos. O ácido *m*-cloroperbenzóico, o ácido perfórmico ou o ácido peracético são os perácidos mais utilizados; os últimos dois oxidantes são normalmente formados *in situ* a partir de peróxido de hidrogénio, de ácido fórmico ou ácido acético glacial ^[5, 16].

No entanto, deve fazer-se uma distinção entre os produtos resultantes da oxidação com um dador de oxigénio simples, como o peróxido de hidrogénio (figura 8, sequência A; exemplo do oleato de metilo) e os produtos de oxidação radicalar, com oxigénio/aldeído (figura. 8, sequência B). No primeiro caso resulta o epóxido *cis*, já no segundo caso formam-se tanto o epóxido *cis* como o *trans* ^[4, 31, 36].

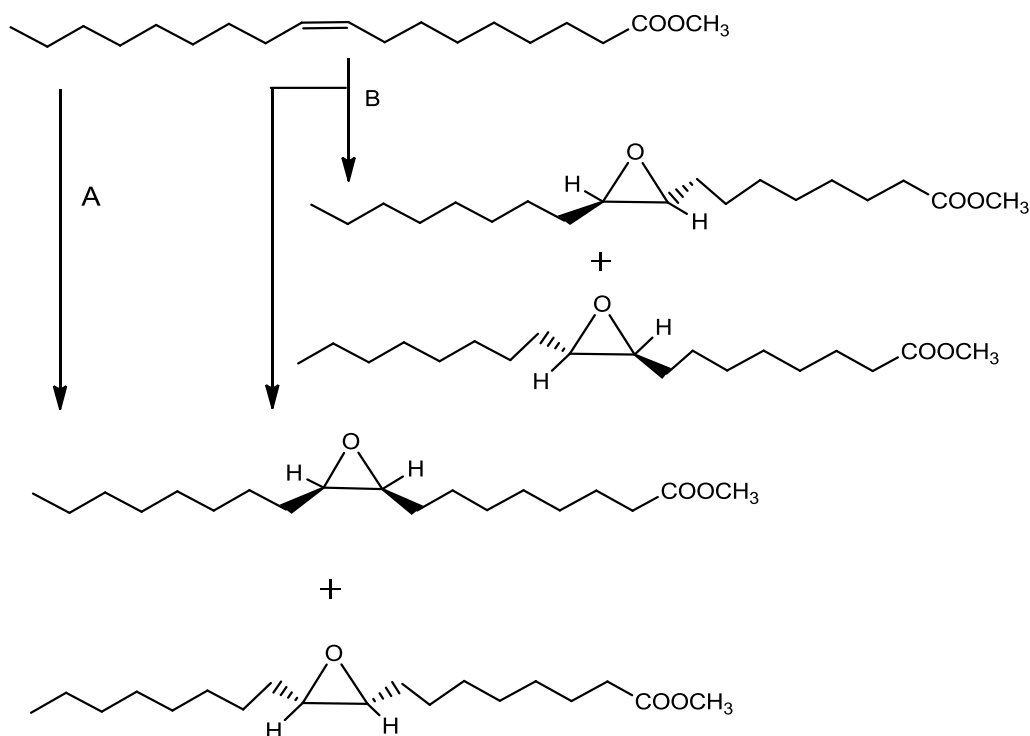


Fig. 8— Epoxidação do oleato de metilo ^[31]

- A-** Epoxidação não-radicalar com um único dador de oxigénio, por exemplo H_2O_2 , peróxidos orgânicos e perácidos; origina os epóxidos *cis*.
- B-** Epoxidação radicalar, por exemplo com O_2 / aldeído; origina os epóxidos *trans*.

ii. Oxidação radicalar

A oxidação radicalar de ácidos gordos e triglicerídeos que ocorre na Natureza realiza-se pela auto-oxidação, sob influência da luz e do ar.

O primeiro passo do mecanismo de oxidação é a formação de um radical orgânico, por um iniciador, *via* subtracção de hidrogénio na posição alílica da cadeia do ácido gordo (eq. 5).

O radical R^\bullet reage com oxigénio para produzir um radical peróxido ROO^\bullet (eq. 6) que é convertido num hidroperóxido *via* subtracção de hidrogénio (eq. 7). O hidroperóxido decompõe-se na presença do catalisador metálico M em radicais alcóxido ou peróxido RO^\bullet e ROO^\bullet (eqs 8, 9). Este tipo de radicais e também o R^\bullet podem combinar-se para dar produtos não-radicalares, levando à ligação cruzada

de alquil-resinas (passo de terminação). Podem ainda reagir com oxigénio ou com cadeias de ácidos gordos que não reagiram (propagação) ^[31].



Fig. 9 - Oxidação radicalar com oxigénio molecular ^[31]

O passo de iniciação e a sequência de propagação dependem da facilidade com que cada átomo de hidrogénio pode ser removido do grupo metileno. Os valores da energia necessários para remover hidrogénio de um grupo metileno saturado, um grupo metileno alílico e um grupo metileno alílico duplo como no do linoleato (C-11), estão relacionados com a relativa facilidade de oxidação de ésteres saturados, oleato e linoleato ^[16].

A estabilidade oxidativa de ácidos polinsaturados em solventes orgânicos é inversamente proporcional ao número de posições bis-alílicas, mas reacções em sistema aquoso não seguem a mesma pré-concepção. Em micelas em meio aquoso, a estabilidade aumenta com o aumento da insaturação. Em emulsão, a oxidação de lípidos é bastante afectada pelas propriedades da interface entre emulsionante e lípido ^[16].

Na presença de iniciadores, os lípidos insaturados formam radicais alquílicos e peróxido que se propagam na presença de oxigénio por um mecanismo em cadeia de radicais livres para formar hidroperóxidos como produtos primários de auto-oxidação. Na presença da luz, os ácidos insaturados podem também formar hidroperóxidos por reacção com oxigénio singuleto produzido por foto-oxidação ^[37].

A foto-oxidação do oleato de metilo dá uma mistura 1:1 de dois produtos, 9-OOH e 10-OOH, e a reacção está limitada aos átomos do carbono olefínico e a ligação dupla migra assumindo uma nova configuração (*trans*). Já a auto-

oxidação resulta numa mistura mais complexa de produtos uma vez que os primeiros dois radicais alquilo produzidos são estabilizados por ressonância e a função hidroperóxido pode ser ligada aos C-8, C-9, C-10 ou C-11 em quantidades aproximadamente iguais ^[16].

iii. Hidroperoxidação de ácidos gordos insaturados

A susceptibilidade dos ácidos gordos insaturados em auto-oxidar varia de acordo com a labilidade dos hidrogénios das suas posições alílicas. Segundo o mecanismo de auto-oxidação do oleato de metilo, a saída do hidrogénio dos carbonos 8 e 11 produz dois radicais alílicos nos quais os electrões são deslocalizados. Estes radicais reagem com o O₂ nas posições terminais para produzir uma mistura de isómeros dos hidroperóxidos 8-, 9-, 10- e 11-. Segundo este mecanismo, estes quatro hidroperóxidos isoméricos serão formados em quantidades iguais. No entanto, estudos realizados por GC-MS e HPLC revelaram que o mecanismo de auto-oxidação do oleato é mais complicado do que o descrito na figura 8, porque os isómeros 8- e 11- dos hidroperóxidos são formados em pequenas quantidades, no entanto consideravelmente mais elevadas (27%) do que no caso dos isómeros 9- e 10- (23%) ^[16, 38-39].

Os resultados sugerem que, de alguma forma, existe maior reactividade do carbono-8 e do carbono-11 com o O₂ e uma alteração na conformação do intermediário alílico ^[16, 38-39].

A foto-oxidação do oleato de metilo dá uma mistura 1:1 de dois produtos (9-OOH e 10-OOH). A reacção está confinada aos átomos do carbono olefínico e a ligação dupla migra e assume a configuração *trans*. Isto resulta do facto de que os dois radicais alquilo formados em primeiro lugar são estabilizados por ressonância, e assim a função hidroperóxido deve ficar ligada aos carbonos C-8, C-9, C-10 ou C-11 em quantidades aproximadamente iguais ^[16].

O oleato de metilo puro é oxidado lentamente somente após um longo período de indução, mas a situação é diferente no caso de óleos que contenham ácido oleico, uma vez que estes contêm antioxidantes, juntamente com ácido linoleico que oxidam depressa a hidroperóxidos, e cuja quebra pode promover a auto-oxidação do oleato ^[16].

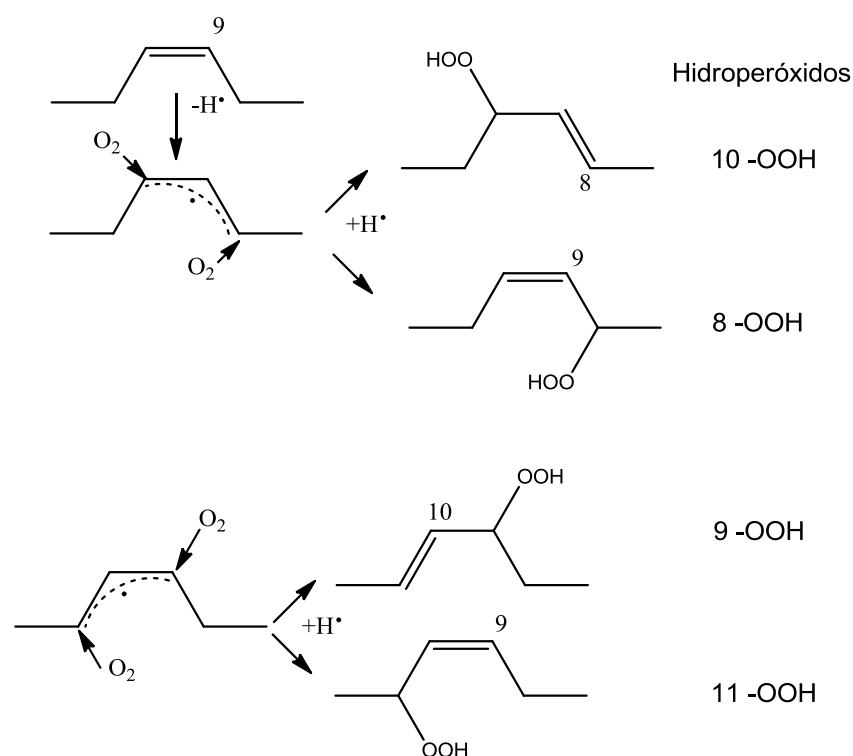


Fig. 10- Mecanismo de auto-oxidação do oleato de metilo ^[38]

Em presença de quantidades vestigiais de metais de transição, os hidroperóxidos são facilmente decompostos para formar intermediários radicais alcóxido que podem efectivamente propagar a cadeia de radicais livres. O efeito catalítico de metais será consideravelmente reforçado em hidroperóxidos do linolenato de metilo pois os hidroperóxidos do linoleato são mais facilmente decompostos que os hidroperóxidos linoleato. Na presença de metais, a actividade dos radicais aceitadores é significativamente diminuída ^[37]. Por isso, antioxidantes fenólicos são muito menos eficientes a inibir a oxidação de óleos que contenham linolenato, como o óleo de soja, do que os que contêm linoleato, que é o caso do óleo de girassol ^[37].

iv. *Oxidação de Wacker*

O processo de oxidação “Wacker” refere-se, na sua forma original, à oxidação do etileno a acetaldeído catalisada por paládio - primeira reacção de química organometálica a ser utilizada à escala industrial. No entanto, o sistema catalítico e as condições reaccionais também podem ser aplicados para oxidações e clivagem oxidativa (figura 11) ^[31].

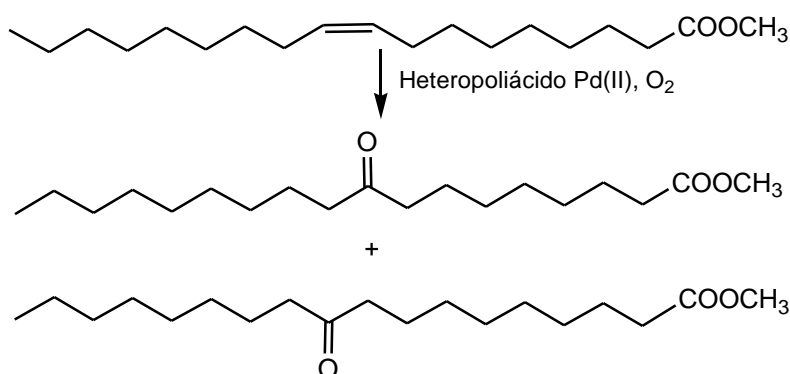


Fig. 11 – Reacção de Wacker com oleato de metilo

As reacções podem também ser realizadas utilizando enzimas como catalisadores. À partida, pode ser utilizada uma vasta gama de enzimas para conversão de óleos vegetais ^[4].

Através da utilização de enzimas têm sido obtidos em laboratório, em escala piloto, muitos produtos interessantes. As potenciais vantagens da utilização de enzimas passam por factores como os processos enzimáticos ocorrerem a temperaturas e pressões não muito diferentes das normais, o que leva à poupança em custos da energia. No entanto, este tipo de reacções é geralmente lento e pode exigir mais equipamento para uma produção equivalente do produto; os produtos obtidos podem ser purificados com produção de menos material indesejado para eliminação. O facto mais importante de todos é a selectividade do catalisador enzimático. Esta permite a obtenção de produtos de valor acrescentado, o que normalmente não se verifica em processos químicos normais ^[16].

Os biocatalisadores comumente usados são as lipases, para as quais os óleos e gorduras vegetais são os substratos naturais. Estas enzimas não necessitam de cofactores, muitos delas estão disponíveis comercialmente e exibem elevada actividade e estabilidade. As lipases são, por exemplo, usadas a nível industrial para produzir ésteres simples para aplicações diversas ^[4].

Muitas oxidações catalisadas por enzimas estão relacionadas com a epoxidação, com a vantagem de que a abertura indesejada do anel epóxido é completamente evitada. O potencial da catálise mediada por lipases para formar peróxidos de ácidos gordos, juntamente com a sua aplicação em reacções de oxidação tem sido objecto de pesquisa na área da oleoquímica ^[31].

A Novozym 435, uma lipase imobilizada a partir da *Candida antarctica*, foi identificada como a enzima de eleição para qualquer aplicação preparativa; mesmo cadeias de ácidos gordos com C₆-C₁₄ podem ser convertidas nos seus epóxidos utilizando H₂O₂ com rendimentos de 33-54 % ^[5, 40].

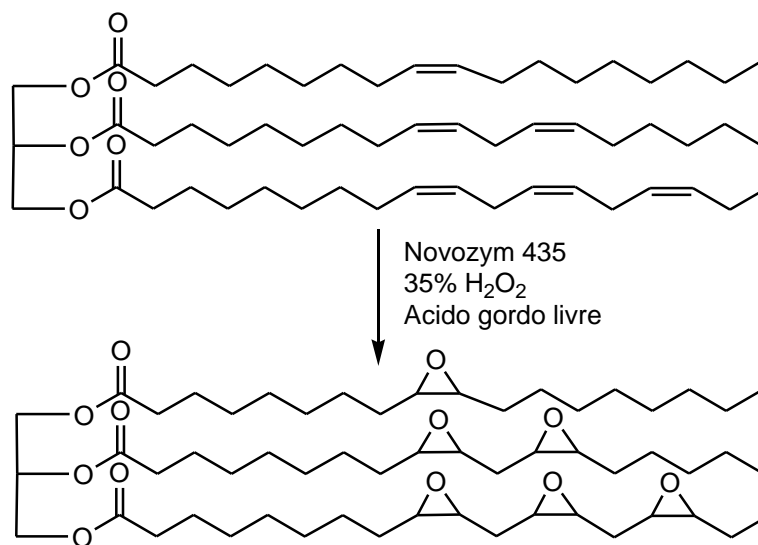


Fig. 12 – Epoxidação enzimática de óleos vegetais

v. *Clivagem de duplas ligações*

A clivagem oxidativa de duplas ligações de ácidos gordos insaturados abre o acesso a ácidos dicarboxílicos, que são muito usados para a produção de produtos farmacêuticos, cosméticos, produtos da agro-química, plásticos, fibras, materiais de revestimento, adesivos e lubrificantes. A produção de ácido azelaico

e ácido pelargónico a partir de ácido oleico é a única aplicação industrial da ozonólise na oleoquímica ^[4, 16, 28].

Porém, é preferível a clivagem de ácidos gordos com oxidantes seguros e ambientalmente benignos, como H_2O_2 e O_2 . Além disso, têm vindo a ser desenvolvidos novos métodos para a clivagem de ácido oleico e oleato de metilo e ainda de outros derivados de ácidos gordos monoinsaturados. São descritos abaixo os diferentes procedimentos (figura 13). Um deles decorre num só passo (via B, figura) ou segundo dois passos distintos (via A), e é realizado tanto via diol, formado por clivagem hidrolítica de um intermediário epóxido; quer via ácido insaturado terminal, obtido por metátese do ácido gordo com etileno e da sua subsequente clivagem da dupla ligação carbono-carbono em ácidos dicarboxílicos.

Num procedimento que decorre em três passos, a ligação dupla terminal do intermediário é oxidada a um ácido cetocarboxílico que também pode ser clivado (via C).

O primeiro passo do processo de dois passos foi repetidamente descrito como uma di-hidroxilação com H_2O_2 na presença de ácido túngstico. A clivagem de dióis foi também realizada com H_2O_2 num segundo passo, mas utilizando catalisadores de Re_2O_7 ou de Ru ^[4, 21].

Os métodos de epoxidação recentemente aplicados em ácidos gordos insaturados, em particular com o ácido oleico incluem a epoxidação com aldeídos e oxigénio molecular, dioxiranos, H_2O_2 / heteropoliácidos de tungsténio e H_2O_2 / metiltrioxorénio ^[5, 16-17, 31].

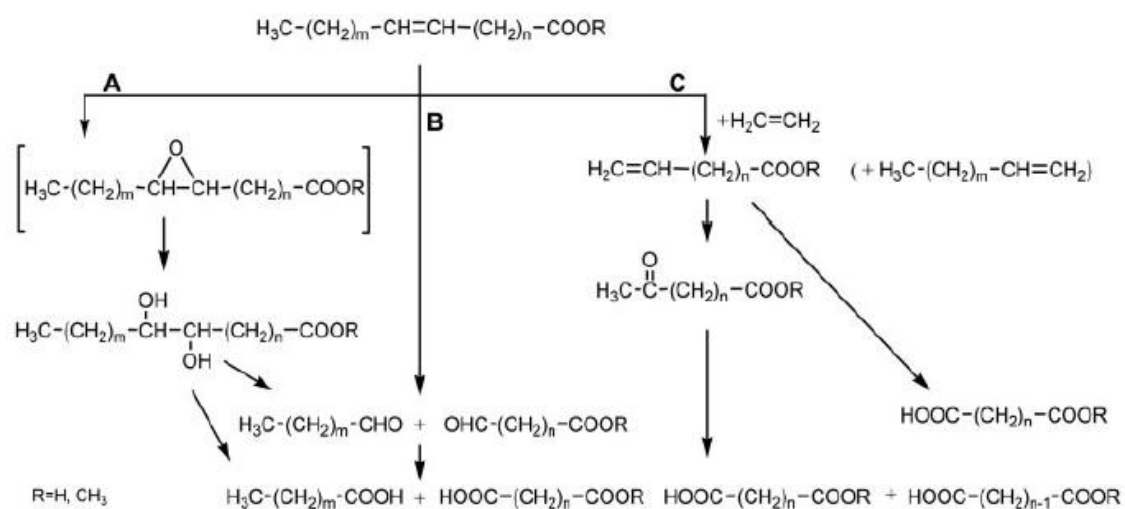
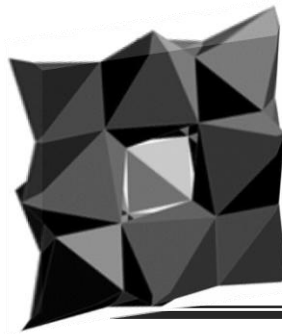


Fig. 13 – Clivagem de ácidos gordos ou de ésteres monoinsaturados ^[31]



CAPÍTULO 2

2. Catálise oxidativa

2.1 Catálise

Durante muito tempo, a Química foi vista como uma ciência perigosa e erradamente associada a algo tóxico. Projectar produtos químicos e processos mais seguros e sustentáveis exige uma orientação a vários níveis do processo, desde as matérias-primas usadas à eficiência e segurança das transformações, passando pela toxicidade e biodegradabilidade dos produtos e reagentes utilizados.

A alteração de metodologias estequiométricas para processos catalíticos eficientes é um passo muito importante. A utilização de catalisadores pode melhorar a eficiência de uma reacção, uma vez que estes diminuem a quantidade de energia necessária, evitando a utilização de reagentes em quantidades estequiométricas. Por conseguinte, é necessária menos energia, menos quantidade de matéria-prima e há menor produção de resíduos ^[41].

Surgiu desta forma um novo conceito, a chamada Química Verde, que diz respeito, nomeadamente, à prática da Química Industrial, com o objectivo de obter de forma proactiva protecção do ambiente e da saúde da biosfera ^[42]. O conceito de Química Verde refere-se a um desenho de produtos e processos químicos desenvolvidos para reduzir ou eliminar o uso e produção de substâncias perigosas. Este conceito inclui novidade, planeamento e concepção sistemática, existindo um grande esforço para alcançar a sustentabilidade. E, por isso, este conceito tem sido aplicado a todos os sectores da indústria, desde o ramo aeroespacial, ao automóvel, à cosmética, electrónica, energética, de produtos de uso doméstico, farmacêutica e também à agricultura, e vai muito além do laboratório de pesquisa, influencia o ambiente, a educação, a indústria e o público em geral ^[41].

Os catalisadores têm efeitos meramente cinéticos, aceleram uma reacção termodinamicamente possível e proporcionam novas vias de reacção com menores energias de activação, como se encontra representado na figura 14 ^[43].

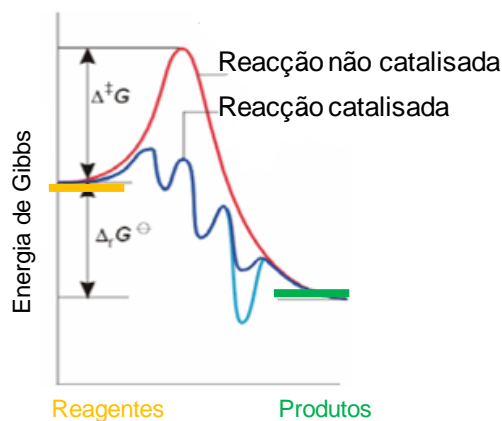


Fig. 14 – Diagrama de energia de uma reacção catalisada e de uma reacção não catalisada ^[43]

O catalisador não afecta a energia livre de *Gibbs* da reacção total, apenas torna mais suave o percurso dos reagentes até aos produtos ^[44].

A utilização de processos catalíticos ao nível da indústria acarreta inúmeras vantagens, a mais relevante de todas é que, para muitas reacções químicas, mesmo sendo termodinamicamente muito favoráveis, o equilíbrio não é estabelecido em tempo razoável, quando na ausência de um catalisador. É também de destacar que, mediante o emprego de um catalisador, poderão realizar-se reacções em condições menos energéticas, de menor temperatura e pressão, de onde advém um considerável ganho de energia, assim como possibilita menores requisitos por parte do complexo fabril. E ainda, quando se trabalha a temperatura e pressão reduzidas, reduzem-se as reacções secundárias e ocorre a formação de um menor número de sub-produtos ^[45].

As reacções de oxidação podem ilustrar este conceito. De uma forma geral, as oxidações catalíticas podem distinguir-se em diferentes grupos, de acordo com o tipo de mecanismo que lhes está associado ^[46]:

- ♦ Quando o catalisador é responsável pela indução da formação de radicais, que podem promover a reacção do substrato com o oxigénio no seu estado fundamental, temos um mecanismo de auto-oxidação;
- ♦ Nas reacções de transferência de oxigénio o dador cede, pelo menos, um átomo de oxigénio a um metal de transição, dando origem a intermediários do tipo O=Metal, que transferem o átomo de oxigénio para o substrato.

- ♦ Por fim, existem ainda as reacções de oxidação envolvendo substratos coordenados ao metal, das quais é exemplo o processo Wacker, anteriormente descrito.

Pelo facto de serem muito exotérmicas, as reacções de oxidação podem ver afectada a sua selectividade ^[46-47]. Um bom catalisador de oxidação deve reunir um conjunto de características fundamentais:

- ♦ O catalisador deve ser capaz de activar selectivamente o oxidante e ser ambientalmente benigno, como os casos do oxigénio e do peróxido de hidrogénio;
- ♦ Quando se utiliza peróxido de hidrogénio, o catalisador não deve catalisar a sua decomposição;
- ♦ Quando se utiliza oxigénio, o catalisador deve prevenir a auto-oxidação catalítica, não selectiva;
- ♦ Em condições fortemente oxidantes, o catalisador deve ser estável;
- ♦ A reciclagem do catalisador deve ser fácil e quantitativa.

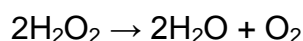
A catálise é homogénea quando o catalisador está na mesma fase que o substrato. A catálise heterogénea, chamada também catálise de contacto, implica uma transformação química onde o catalisador, quase sempre sólido, reagentes e produtos estão em diferentes fases. A reacção desenvolve-se sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados locais catalíticos e a velocidade da reacção, em casos ideais, é directamente proporcional ao número desses locais. Este número cresce gradualmente com a área específica ou total do catalisador.

Para a indústria, a catálise heterogénea é mais vantajosa e de maior importância. O uso de catalisadores homogéneos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais, como corrosão, formação de resíduos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados pelo emprego de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseamento e possibilitam fácil reinício de processos contínuos, possuem elevada estabilidade térmica e

apresentam também altas actividades e selectividades perante vários tipos de reacção ^[48].

2.2 O oxidante ideal

Na indústria, o peróxido de hidrogénio é usado principalmente como oxidante não selectivo, no branqueamento de têxteis e pastas celulósicas, na purificação da água e, particularmente na Europa, na produção de perborato e percarbonato para detergentes. O peróxido de hidrogénio, habitualmente comercializado em soluções aquosas, é termodinamicamente instável e decompõe-se lentamente em água e oxigénio, segundo a equação ^[49].



O peróxido de hidrogénio é um oxidante muito atractivo para reacções em fase líquida. Pode oxidar compostos orgânicos com uma eficiência atómica de 47% e produzindo como subproduto apenas água. Assim, pode ser o oxidante ideal em termos de produção de resíduos quando é usado de forma controlada com solventes orgânicos e outros compostos tóxicos. Além disso, a descoberta de um catalisador eficiente e a escolha das condições ideais de reacção são a chave para obter um procedimento de oxidação ideal ^[44, 50].

No que diz respeito à percentagem de oxigénio activo o peróxido de hidrogénio torna-se interessante como dador de oxigénio, acarretando também vantagens do ponto de vista ambiental quando comparado com outros dadores e ainda, por exemplo, relativamente aos custos associados. Podemos ver alguns exemplos de dadores de átomos de oxigénio na tabela 3 ^[44, 49].

A reacção de oxidação com H_2O_2 é particularmente útil para a síntese de produtos de química fina de valor acrescentado, produtos farmacêuticos e agroquímicos. É um bom agente oxidante, quer em meio ácido, quer em meio básico, e um agente redutor fraco ^[49]. Mesmo assim, reage lentamente com determinados substratos, como alcenos e hidrocarbonetos aromáticos.

Tabela 3 – Exemplo de dadores de átomos de oxigénio ^[44, 49].

Dador	% Oxigénio Activo	Produto/Observações
O ₂	100	Nenhum. Não existe qualquer sistema não radicalar viável
H ₂ O ₂	47 ^a	H ₂ O. Interessante do ponto de vista ambiental
O ₃	33,3	O ₂ . Potencialmente interessante do ponto de vista ambiental. Corrosivo e de armazenamento difícil
NaClO	21,6	Cl ⁻ . Sais inorgânicos. Produtos clorados tóxicos e cancerígenos
<i>t</i> -BuOOH	17,8	<i>t</i> -BuOH. Comercialmente importante em oxigenação catalítica
KHSO ₅	10,5	HSO ₄ ⁻ . Origina sais inorgânicos indesejáveis.
ClC ₆ H ₄ CO ₃ H (<i>m</i> -CPBA)	10,2	ClC ₆ H ₄ CO ₂ H. Muito caro
NaIO ₄	7,5	IO ₃ ⁻ . Sal inorgânico indesejável
C ₆ H ₅ IO(PhIO)	7,3	C ₆ H ₅ I. As oxidações catalisadas por metais são muito selectivas, contudo o custo é elevado

^aCalculado em H₂O₂ a 100%.

Para ser possível tirar partido do poder oxidante do peróxido de hidrogénio, é necessário activar a função peróxido, conseguido por meio de activantes orgânicos e inorgânicos (metais de transição). Devido à relativa estabilidade das suas soluções aquosas, uma hipótese será aumentar a sua reactividade na presença de metais de transição, convertendo-o numa espécie química diferente, mais activa ^[51].

A oxidação de compostos orgânicos pelo peróxido de hidrogénio, como hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, álcoois e éteres, são exemplos clássicos onde a activação do H₂O₂ é essencial. Isto porque tais compostos não apresentam um “sítio” nucleofílico, ou outro, que possa reagir, em condições suaves, com o H₂O₂ ^[52].

2.2.1 Métodos gerais de aumento de reactividade do H₂O₂

- ♦ Fazendo reagir o peróxido de hidrogénio com metais capazes de gerar complexos com grupos peroxo ou hidroperoxo, em que a ligação peroxídica permaneça intacta. Isto verifica-se com Ti(IV), V(V), Mo(VI), W(VI) (centros d⁰) ou com Pd(II) e Pt(II) (centros d⁸);
- ♦ Utilizando peróxido de hidrogénio como dador de oxigénio na produção de complexos oxometálicos altamente reactivos. Comportamento característico de sistemas biomiméticos baseados, por exemplo, em Fe(II), Ru(II) e Mn(II);
- ♦ Através da decomposição de peróxido de hidrogénio e formação de radicais, na presença de metais como Fe(II)/Fe(III) ou Ti(III)/Ti(IV), por exemplo ^[44].

2.3 Polioxometalatos

Os polioxometalatos são agregados de metais de transição e oxigénio, obtidos a partir da condensação de poliedros. A classe dos POMs pode dividir-se em duas famílias representativas: os isopolianiões, de fórmula geral $[M_mO_y]^{m-}$, são compostos simples com apenas dois elementos diferentes, o oxigénio e um elemento metálico M (Mo, W, V, Nb ou Ta) em elevado estado de oxidação; e os heteropolianiões, de fórmula $[X_xM_mO_y]^{q-}$, onde existe, no mínimo, mais um elemento, o heteroátomo primário X. Este heteroátomo é muito importante para a manutenção da estrutura do polianião, pois há destruição da estrutura se este lhe for retirado ^[8, 49, 52]. Podem ainda existir um ou vários heteroátomos secundários, M', que podem ser retirados, dando origem a uma lacuna na estrutura do POM, uma vez que a estrutura do anião não depende deles.

Os POMs são aniões que exibem um conjunto de propriedades estruturais e electrónicas que os tornam úteis em áreas como a medicina, ciência de materiais, química analítica e catálise. A natureza exclusivamente inorgânica dos

ligandos dos polioxometalatos torna-os inerentemente estáveis através da sua decomposição sob condições de oxidação ^[53].

A oxidação de compostos orgânicos catalisada por compostos deste tipo, quer homogénea quer heterogénea, tem atraído bastante atenção. Existem dois processos viáveis:

- i. oxigenação, que consta da transferência do átomo de oxigénio para um substrato;
- ii. desidrogenação oxidativa.

Na oxidação em fase líquida, pode ser usada uma vasta gama de oxidantes. No entanto, o oxigénio e o peróxido de hidrogénio são de longe os mais importantes ^[54].

Uma classe muito comum de heteropolioxometalatos substituídos com metais de transição e também das mais utilizadas em aplicações catalíticas é aquela em que estes apresentam a estrutura de tipo Keggin ^[8, 49, 52].

Os aniões de Keggin estão entre os heteropolianiões mais estudados, são bastante estáveis em água na presença de oxigénio e sob temperaturas elevadas ^[54]. O interesse pela sua utilização tem vindo a aumentar devido a factores como a possibilidade da síntese destes catalisadores em grandes quantidades, utilizando reagentes comuns e relativamente baratos, e com boa reprodutibilidade ^[8].

De fórmula geral $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, em que $M = Mo$ ou W , a estrutura representada na figura 15 consiste num tetraedro central XO_4 , rodeado por doze octaedros MO_6 , que formam quatro grupos de três octaedros cada (M_3O_{13}). Em cada grupo os octaedros MO_6 partilham arestas e há partilha de vértices entre os grupos M_3O_{13} ^[8, 49, 52].

Partindo do anião de Keggin podem obter-se várias estruturas lacunares por remoção de um ou mais octaedros. O anião monolacunar $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ (XW_{11}) resulta da remoção de um grupo WO_4^{4+} originando uma lacuna com cinco átomos de oxigénio potencialmente coordenantes. Os polianiões trilacunares $[XW_9O_{34}]^{(n+6)-}$ (XW_9) derivam da remoção de três octaedros (fragmento $W_3O_6^{6+}$) do anião de Keggin.

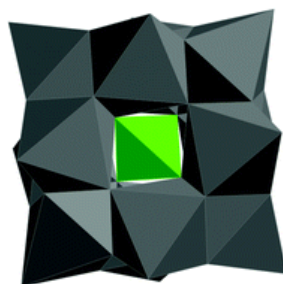


Fig. 15 – Estrutura de um polioxometalato do tipo Keggin.

Estamos diante de uma estrutura do tipo A- XW_9 se forem removidos três W de três grupos W_3O_{13} diferentes; no caso de serem removidos do mesmo grupo, então teremos uma estrutura do tipo B- XW_9 . Estas espécies químicas são potencialmente coordenantes e dão origem a complexos diversos, nomeadamente com cátions de metais de transição ^[55]. Pode formar-se outro tipo de anião, em que dois fragmentos XW_9 se ligam a uma cintura de três metais M- aniões do tipo sanduíche (de fórmula geral $B-[(PW_9O_{34})_2M_4(H_2O)_2]^{n-}$ $[(PW_9)_2M_4]$), cuja representação se encontra na figura 16 ^[8, 49, 52].

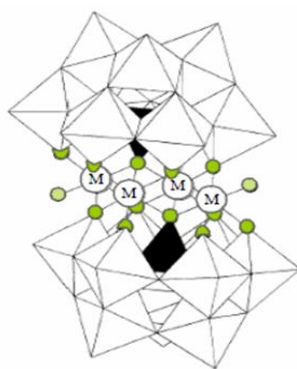


Fig. 16 – Representação poliédrica da estrutura de um anião do tipo sanduíche

Na presente dissertação foram testados apenas polioxoaniões com W - polioxotungstatos. No caso destes, a maior parte das estruturas conhecidas podem ser relacionadas com a estrutura do anião de Keggin ou com fragmentos lacunares deste.

2.4 Epoxidação com H_2O_2 catalisada por polioxometalatos

Como mencionado anteriormente, a reacção de epoxidação é muito importante, quer a nível laboratorial quer para a indústria química devido à vasta

aplicação de epóxidos como material de partida ^[56] e a versatilidade e acessibilidade dos polioxometalatos abre perspectivas para o desenvolvimento de sistemas de epoxidação eficazes, levando a várias aplicações nos ramos da química estrutural, da química analítica, medicina, electroquímica, entre outros ^[8-9].

A oxidação catalítica de alcenos, esta pode seguir duas vias: oxidação alílica ou adição 1,2 à dupla ligação que conduz, em muitos casos, à epoxidação. As reacções de adição 1,2 à dupla ligação, com consequente formação de epóxidos, são mais frequentes quando estão presentes espécies com grupos metal-oxo, com o metal num estado de oxidação elevado ^[52].

Em processos de epoxidação, a transferência de oxigénio do oxidante para um alceno pode ocorrer via uma espécie peroxo- ou oxometálica, ou seja, as espécies oxidantes activas são peroxo- ou oxocomplexos gerados a partir da reacção dos metais com peróxido de hidrogénio ^[52].

Têm sido propostos diferentes mecanismos para a transferência do oxigénio para o alceno a partir da ligação metal-oxo ^[52]. Os epóxidos apresentam diferentes tipos de conversões possíveis, podendo ser reduzidos, sofrer rearranjos e reacções de abertura do anel com vários nucleófilos, figura 17 ^[8]. Através de processos catalíticos, não existe definido um método específico para a obtenção de epóxidos, uma vez que o melhor método dependerá de factores como a natureza do alceno, o oxidante e a dimensão do processo ^[8].

A utilização de peróxido de hidrogénio em alguns sistemas catalíticos tem sido objecto de estudo, contribuindo para uma boa actividade catalítica. Contudo, no que diz respeito à enantioselectividade, este tipo de sistemas continua a falhar. Já os sistemas em que se utiliza hidroperóxido de *t*-butilo surgem como os mais versáteis ^[8].

Os catalisadores aplicados em catálise homogénea são, normalmente, complexos metálicos que activam os alcenos ou a molécula de oxidante e controlam a sua reactividade em termos energéticos e / ou estequiométricos ^[8].

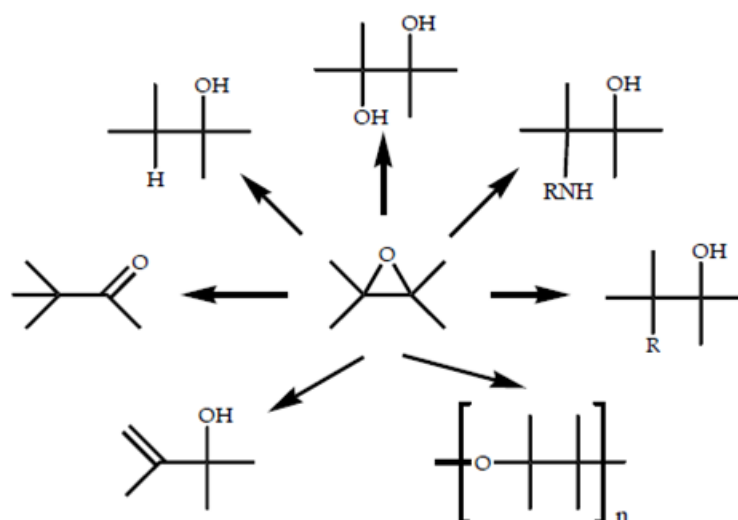


Fig. 17- Conversões possíveis de epóxidos [8]

Tem sido desenvolvido um vasto número de catalisadores baseados em metais de transição para utilização em epoxidação de olefinas. Entre estes pode destacar-se um muito aplicado na epoxidação de óleos vegetais e também de origem animal, o metiltrioxorénio (MTO). Realizaram estudos de epoxidação com linoleato de metilo com diferentes complexos de metais de transição como catalisadores, verificando que com uma determinada quantidade catalítica de MTO e piridina o éster metílico foi completamente epoxidado num período de quatro horas. Utilizaram também o complexo tetrafenilporfirina de magnésio, obtendo somente a epoxidação parcial das insaturações do linoleato de metilo. As espécies mono-epoxidadas foram obtidas como produtos maioritários (63% após 20h de reacção) ^[57].

Os sistemas catalisados por POMs e em que se usa peróxido de hidrogénio podem classificar-se, de acordo com aspectos característicos e estruturais dos POMs, em dois grupos distintos ^[9]: (i) precursores de peroxometalatos; as espécies monomérica, dimérica e tetramérica são geradas pela reacção do POM com peróxido de hidrogénio em solução e as espécies peroxo podem catalisar as reacções de epoxidação. O POM funciona como precursor catalítico; (ii) POMs substituídos por metais de transição; os POMs substituídos por metais de transição estáveis oxidativa e hidroliticamente, em que

podem ser introduzidos diferentes tipos de centros catalíticos activos, que influenciam a actividade e selectividade catalítica para a epoxidação ^[9].

2.4.1 Oxidação de Alcenos Catalisada por POMs

A utilização documentada dos heteropolianióes do tipo Keggin mono-substituídos na epoxidação de alcenos remonta ao ano de 1986, num trabalho realizado por Hill e Brown, acerca do estudo da epoxidação de ciclo-hexeno (figura 18), 1-hexeno, entre outros, com iodozilbenzeno PhIO ou pentafluoroidosilbenzeno (PFIB) na presença de $\text{TBA}_4\text{HPW}_{11}\text{MO}_{39}$, $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}$ e Co . Observou-se a formação de epóxidos com bons rendimentos em todos os alcenos usados. No entanto, formaram-se também o álcool e a cetona ^[8, 59].

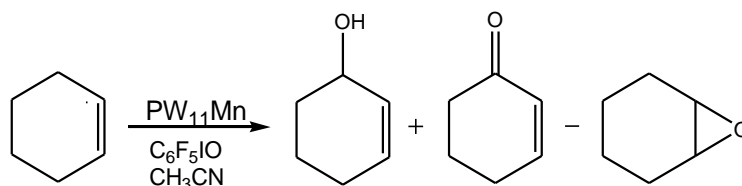


Fig. 18- Oxidação do ciclo-hexeno catalisada por POMs ^[59]

O primeiro trabalho relativo à activação do peróxido de hidrogénio por POMs substituídos por metais de transição surge nos finais dos anos 80, e descreve a oxidação de ciclo-hexeno por H_2O_2 na presença dos sais de tetra-alquilamónio de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ e dos correspondentes aniões mono-substituídos com metais de transição ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$, Cu^{II} , Ni^{II} e Fe^{III}). Como solvente usou-se 1,2-DCE e observou-se que, tanto os aniões lacunares, como os mono-substituídos PW_{11}Ni e PW_{11}Fe foram os mais eficientes. Contudo, o epóxido inicialmente obtido era rapidamente convertido no diol correspondente ^[60].

A utilização do polioxoanião tetra-substituído do tipo sanduíche $[\text{Fe}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ deu-se já na década de 90, surgindo pela primeira vez na epoxidação de alcenos na presença de H_2O_2 , tendo-se utilizado acetonitrilo como

solvente. Após 3 horas de reacção, o POM empregue deu origem a 90% de selectividade para o 1,2-epoxiciclo-hexano ^[60].

Tendo em conta o desempenho deste tipo de POMs substituídos por metais de transição e polioxoaniões do tipo sanduíche, em reacções de oxidação catalítica de alkenos, decidiu-se estudar a eficiência destes em oxidação de ácidos gordos, nomeadamente na oxidação do oleato de metilo.

Ao longo deste trabalho foram então testadas condições semelhantes às implementadas inicialmente na oxidação de ciclo-hexeno. Além dos POMs como catalisadores, na primeira fase do trabalho, as reacções foram efectuadas com peróxido de hidrogénio como oxidante e de 1,2-DCE como solvente.



CAPÍTULO 3

3. Parte experimental

3.1 Reagentes e equipamentos

Os solventes e reagentes utilizados, excepto os polioxometalatos, são comerciais e foram utilizados directamente sem qualquer purificação prévia.

Nas diferentes etapas foram utilizados os solventes: 1,2-dicloroetano (Lab Scan, 95%), metanol e água. Os reagentes utilizados foram o peróxido de hidrogénio (Fluka, solução aquosa a 30%), o oleato de metilo (Aldrich, 99%) e o tetracosano (Fluka, 99%). Quanto aos agentes de sililação: piridina (99%); N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (99%) e trimetilclorosilano (98%) foram fornecidos pela Sigma.

A identificação dos produtos das reacções de oxidação foi realizada por GC-MS. E, de seguida, foi realizado o acompanhamento das reacções ao longo do tempo num cromatógrafo de gás com detector de ionização de chama (GC-FID), e a percentagem de cada um dos produtos obtidos foi estimada de forma directa a partir da área dos picos obtidos pelo cromatograma.

As análises foram efectuadas num cromatógrafo de gás Thermo Quest Finnigan Trace GC 2000, equipado com um espectrómetro de massa DSQ II e uma coluna capilar DB-1 J&W (30 m x 0,32 mm d.i. x 0.25 µm de espessura de filme). Como gás de arraste foi utilizado o hélio, com um caudal de 1,8 ml / min. As condições adoptadas para as análises foram: temperatura inicial, 80 °C, durante 5 minutos; velocidade de aquecimento: 2 °C/min; temperatura final 285 °C, durante 8 minutos; temperatura do injector, 250 °C; temperatura de interface 290 °C.

A monitorização realizou-se num cromatógrafo de gás *Thermo Scientific Focus* GC, com uma coluna capilar DB-1 J&W (15 m x 0,32 mm d.i.; 0.25 µm de espessura de filme). O hidrogénio foi o gás de arraste utilizado, com um caudal de 1,8 ml / min. Para efectuar as análises foram utilizadas as seguintes condições: temperatura inicial 80 °C, durante 4 minutos; velocidade de aquecimento: 25 °C/min até 200 °C; temperatura final 285 °C, durante 2 minutos; temperatura do injector, 250 °C; temperatura de interface 290 °C.

A quantificação de hidroperóxidos foi realizada no equipamento *Spectronic GENESYS 6 UV-Visible Spectrophotometer*, equipado com lâmpada de Xénon como fonte de luz; com gama de comprimento de onda de 190-1100 nm e precisão de ± 1.0 nm.

3.2 Métodos

3.2.1 Determinação de hidroperóxidos pelo método FOX

Os produtos da oxidação primária de lípidos incluem hidroperóxidos que podem decompor-se em produtos de oxidação secundária ou reagir com outros compostos ^[58].

Contudo, a determinação de hidroperóxidos de lípidos é um desafio interessante pois são produzidos muitos tipos de hidroperóxidos diferentes a partir da oxidação de lípidos e os hidroperóxidos são compostos reactivos que reagem rapidamente e decompõem-se mesmo a temperaturas moderadas. Um bom método para a detecção de hidroperóxidos deve ser simples, de baixo custo, reprodutível e sensível, como o método químico de oxidação ferrosa com alaranjado de xilenol, do inglês *ferrous oxidation xylene orange* – FOX. No fundo, o método baseia-se no princípio de que os hidroperóxidos oxidam Fe^{2+} a ião férrico e, por sua vez, este ião liga-se ao alaranjado de xilenol ^[58]. Forma-se um complexo com o corante alaranjado de xilenol, o sal tetrassódico de [3,30-bis(N,N-bis(carboximetil)aminometil)-o-cresolsulfoneftaleína] (equação 12), produzindo uma cor púrpura, que é quantificado por espectrofotometria de UV-vis e absorve fortemente no intervalo 540-600 nm.



Este método permite determinar de forma rápida o conteúdo de hidroperóxidos, é bastante sensível e selectivo para a quantidade total de hidroperóxidos, com uma boa precisão ^[58].

No âmbito deste trabalho o método FOX foi utilizado na determinação de

hidroperóxidos para as reacções realizadas em 1,2-DCE e em água.

3.2.2 Método FOX: procedimento experimental

Num copo de vidro foi pesado sulfato de ferro amoniacal, adicionando-se de seguida 139 μl de ácido sulfúrico (95-98%) e 5 mL de água mili-Q. Paralelamente foi pesado, num balão volumétrico, o *xilenol orange*, ao qual foi adicionada a solução anterior e 40 mL de metanol (HPLC). Num segundo copo foi pesado o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BTH) que foi lentamente dissolvido na solução presente no balão. Por fim, acrescentaram-se mais 50 mL de metanol e completou-se o volume com água mili-Q.

Em *ependorfs* de 2 mL colocaram-se 950 μl da solução FOX preparada aos quais se adicionaram alíquotas de 50 μl das misturas reaccionais, realizadas em 1,2-DCE e em água, agitando-se vigorosamente. As amostras foram colocadas a incubar, no escuro, durante 30 minutos antes de ser efectuada a sua leitura por espectrofotometria UV-Vis, a 560 nm.

Contudo, como referência para a quantificação dos hidroperóxidos em cada uma das misturas reaccionais deste trabalho, foi obtida uma recta de calibração. Para o efeito prepararam-se 4 soluções de diferentes concentrações de padrão (H_2O_2), nomeadamente de 20 μM , 100 μM , 235 μM e 360 μM . Os diferentes pontos foram obtidos pela adição de 50 μl de cada uma das soluções anteriores, ao invés da alíquota da mistura reaccional, a 950 μl da solução FOX previamente preparada. E os valores de absorvância foram determinados para cada uma das diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio presente na amostra preparada (figura 19).

Os parâmetros a e b da recta de calibração foram aplicados no cálculo da concentração de hidroperóxidos nas diferentes reacções de oxidação e tornou-se assim possível a sua quantificação.

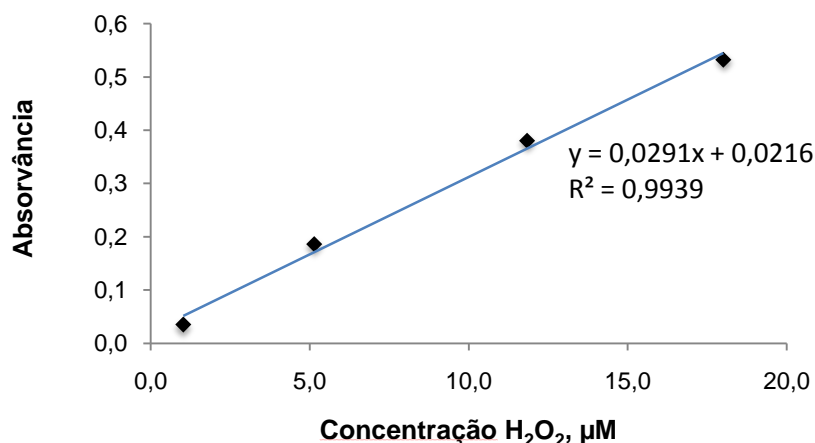


Fig. 19 – Recta de calibração para a quantificação de hidroperóxidos pelo método FOX

3.3 Estudos prévios

Começaram por ser testados diferentes POMs disponíveis no laboratório, no sentido de verificar as suas capacidades catalíticas na oxidação de substratos modelo, que foram: TBA₄H₂**B**Fe(H₂O)W₁₁O₃₉.H₂O, TBA₄H**Si**Fe(H₂O)W₁₁O₃₉.H₂O, TBA₄**P**Fe(H₂O)W₁₁O₃₉.H₂O e TBA₆[**Fe**₄(H₂O)₂(PW₉O₃₄)₂].

As condições gerais das reacções realizadas foram as seguintes:

- ♦ 34 µmol de oleato de metilo foram dissolvidos em 1,2-DCE, num micro-reactor (Supelco). De seguida foram adicionados 0,08 equivalentes do POM seleccionado, seguindo-se a adição de 19,4 mmol de H₂O₂ e o sistema foi mantido a 80 °C.
- ♦ O acompanhamento das reacções ao longo do tempo foi efectuado através da recolha de alíquotas de 400 µl, que foram extraídos com 1,2-DCE e tratados com BSTFA / TMCS, e adição de padrão interno para fins quantitativos.
- ♦ A monitorização das reacções foi realizada por GC-MS.

Do ponto de vista quantitativo os diferentes complexos de metais de transição empregues como catalisadores apresentaram perfis de conversão significativamente diferentes. Entre os diferentes catalisadores testados foi o **SiFe** que demonstrou uma percentagem de conversão em epóxidos e dióis mais

elevada (58% de conversão), após 24 horas de reacção. No entanto, a reacção foi lenta. Os POMs Fe₄, BFe e PFe alcançaram uma percentagem máxima de conversão em epóxidos ao fim de 10 horas de reacção.

Na figura 20 podemos observar os valores da conversão do oleato de metilo em epóxidos e dióis, registados para os diferentes catalisadores utilizados. De uma forma geral estes ensaios de oxidação do oleato de metilo com POMs demonstraram que os principais produtos formados foram epóxidos e dióis, não se tendo detectado a presença de hidroperóxidos ^[61].

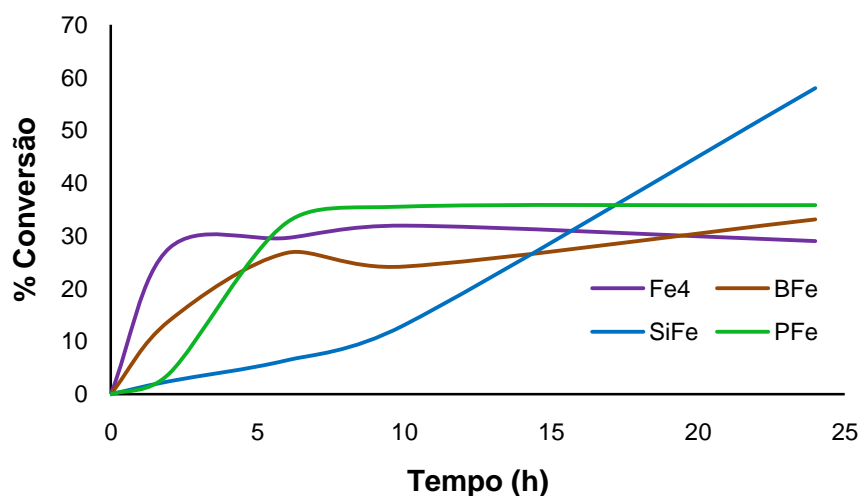


Fig. 20 – Conversão do oleato de metilo ao longo do tempo (Adaptado de 61)

No seguimento do trabalho que havia sido realizado anteriormente começámos então por testar as condições anteriores no sentido de confirmar os resultados obtidos. O primeiro catalisador a ser testado foi o POM SiFe, uma vez que foi aquele que tinha exibido maiores valores de conversão do oleato de metilo. No entanto quando se procedeu à monitorização da reacção observámos uma conversão muito pouco significativa em epóxidos. Já a existência de dióis só começou a ser observada após algumas horas de reacção.

De seguida preparámos a reacção de oxidação catalisada pelo POM Fe₄, utilizando também as quantidades empregues nos estudos anteriores. No entanto, antes da recolha do primeiro alíquota de reacção verificámos a existência de uma elevada pressão no interior do reactor e, quando este foi aberto acabou mesmo por perder parte da mistura reaccional que estava no seu interior.

Após algumas repetições do mesmo procedimento utilizando o POM Fe₄ optámos por colocar um reactor para cada hora respectiva (ao invés de retirar uma alíquota de 400 µl), fazendo a extracção de toda a mistura reaccional no sentido de evitar perdas, uma vez que estas continuaram a ocorrer causadas pela pressão existente no interior de cada um dos reactores. Contudo, ocorridos 20 minutos do início da reacção (todos os reactores foram colocados em simultâneo no banho a 80 °C), um dos reactores ficou deteriorado.

Decidimos então confrontar todos os dados relativos às experiências em curso com as condições anteriormente testadas e já descritas acima. Concluimos que a quantidade de peróxido de hidrogénio empregue para oxidar o oleato de metilo, não era, de todo, a mais indicada. Então, utilizando diferentes quantidades de H₂O₂ observámos desde cedo, pela melhor definição dos picos dos cromatogramas, que podiam ser atingidos valores de conversão superiores aos anteriormente registados para o POM Fe₄ usando uma quantidade de oxidante cerca de 60 vezes menor. Assim, as condições de reacção testadas foram as descritas de seguida.

3.4 Procedimentos

3.4.1 Reacção de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE

Num micro-reactor de 5 mL foram colocados 0,02 g (34 µmol) de oleato de metilo, seguidos de 0,08 equivalentes de catalisador.

A mistura foi dissolvida em 3,98 mL de solução de 1,2-dicloroetano contendo tetracosano como padrão interno para fins quantitativos e posterior análise por GC-MS e GC-FID, seguindo-se a adição de 35 µl de H₂O₂ (30%). A mistura foi mantida a 80 °C, sob agitação, e seguida através da recolha de alíquotas de 400 µl ao longo do tempo. As amostras foram centrifugadas para remover qualquer resíduo de POM existente. De seguida, procedeu-se à sua injeção directa no cromatógrafo.

A monitorização da reacção foi realizada por GC-MS, numa primeira fase para identificação dos produtos obtidos, e posteriormente por GC-FID.

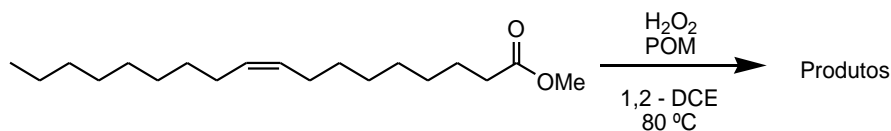


Fig. 21 – Representação esquemática do procedimento de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE com o POM Fe₄

Após a alteração das condições de reacção relativamente aos estudos prévios efectuados, prosseguimos o estudo com os POMs Fe₄ e BMn como catalisadores na reacção de oxidação do oleato de metilo.

Posteriormente, as condições de reacção foram modificadas em relação às acima descritas, em que utilizámos uma razão substrato / catalisador diferente da anterior. Assim, aumentámos o oleato de metilo para 68 µmol e diminuámos para cerca de metade a quantidade de catalisador.

3.4.2 Reacção de oxidação do oleato de metilo em meio aquoso

Contrariamente a outros tipos de POMs, o catalisador Fe₄ utilizado anteriormente na reacção de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE revelou alguma solubilidade em água. Por conseguinte, decidiu-se verificar a sua capacidade de oxidação em meio aquoso seguindo a metodologia implementada na reacção em 1,2-DCE.

Foram pesados 0,02 g oleato de metilo num micro-reactor de 10 mL, adicionando-se de seguida 0,08 equivalentes de catalisador. A mistura foi dissolvida em 7 mL de água mili-Q seguida da adição de 1,0 ml de H₂O₂ (de uma solução diluída 0,9 M).

A reacção foi favorecida pela formação de micelas, que foram obtidas sujeitando a mistura reaccional a um banho de ultra-sons. O sistema foi mantido a 80 °C, sob agitação constante, sendo ocasionalmente sonicada. Ao longo do tempo foram retiradas alíquotas de 400 µl para *eppendorfs*, aos quais se adicionou solução de tetracosano em 1,2-DCE, para fins quantitativos. As amostras foram centrifugadas e extraiu-se a fracção aquosa. Antes da injeccção, as amostras já extraídas foram dissolvidas em 200 µl de piridina e os compostos contendo grupos hidroxilo foram convertidos em ésteres de trimetilsilano pela

adição de 250 µl de N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) e 50 µl de trimetilclorosilano (TMCS). A mistura permaneceu a 70 °C durante 30 minutos e as amostras foram então analisadas.

A identificação dos produtos da reacção fez-se por GC-MS, numa primeira fase para identificação dos produtos obtidos, e posteriormente por GC-FID, para monitorização ao longo do tempo.

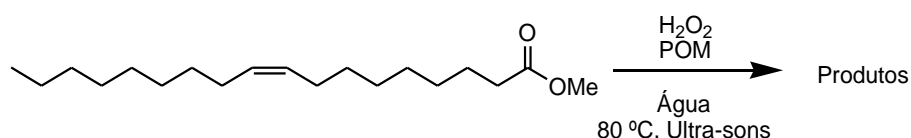


Fig. 22- Representação esquemática do procedimento de oxidação do oleato de metilo em solução aquosa com o POM Fe₄

No estudo de oxidação do oleato de metilo realizado com água como solvente foram também empregues como catalisadores os POMs Fe₄ e POM BMn.

Posteriormente, as condições de reacção foram modificadas em relação às acima descritas, sendo que utilizámos uma razão substrato / catalisador diferente da anterior. Assim, aumentámos o oleato de metilo para 68 µmol e diminuámos para cerca de metade a quantidade de catalisador.

3.4.3 Reacção de oxidação do oleato de metilo em micro-ondas

Foram pesados 0,02 g de oleato de metilo num micro-reactor, adicionando-se de seguida 0,08 equivalentes de catalisador. A mistura foi dissolvida em 7 mL de água seguida da adição de H₂O₂ (0,34 mmol).

A reacção foi favorecida pela formação de micelas, que foram obtidas sujeitando a mistura reaccional a um banho de ultra-sons. O sistema foi sujeito a micro-ondas, a 120 °C durante 4 horas e sob agitação constante. De seguida extraiu-se a mistura reaccional com uma solução de 1,2-DCE contendo padrão interno para fins quantitativos e posterior análise por GC-MS e GC-FID.

Foi também preparada uma reacção com o catalisador BMn, nas mesmas condições anteriormente descritas.

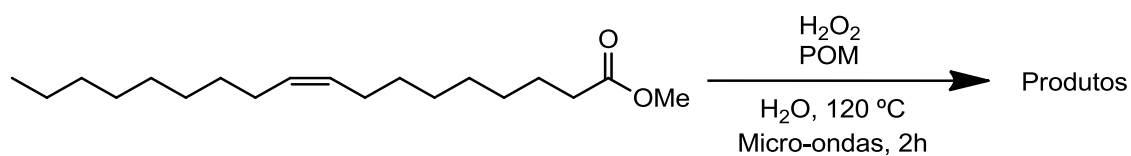
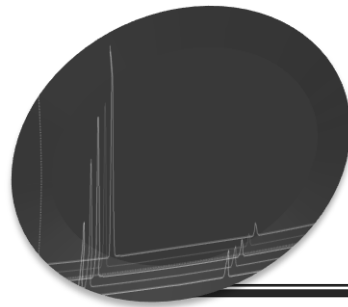


Fig. 23- Representação esquemática do procedimento de oxidação do oleato de metilo em solução aquosa com o POM Fe_4 realizada em micro-ondas

No estudo de oxidação do oleato de metilo realizado com água como solvente e utilizando o sistema de micro-ondas foram também empregues como catalisadores os POMs Fe_4 e BMn .



CAPÍTULO 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Reacções de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE

Os produtos representados na figura 20 foram obtidos nas reacções de oxidação do oleato de metilo utilizando como catalisador o POM Fe₄ na reacção em que se utilizou 1,2-DCE como solvente com a quantidade inicial de H₂O₂ e nos casos em que se adicionou H₂O₂ ao fim da primeira hora.

Todos eles foram caracterizados por GC-MS. A sua identificação baseou-se nas características dos perfis de fragmentação MS dos produtos obtidos, a identificação dos fragmentos [M]⁺ e [M-CH₃]⁺ e a intensidade dos picos característicos resultantes da clivagem em torno das posições -9,10 substituídas para os derivados oxidados do oleato de metilo (figura 24).

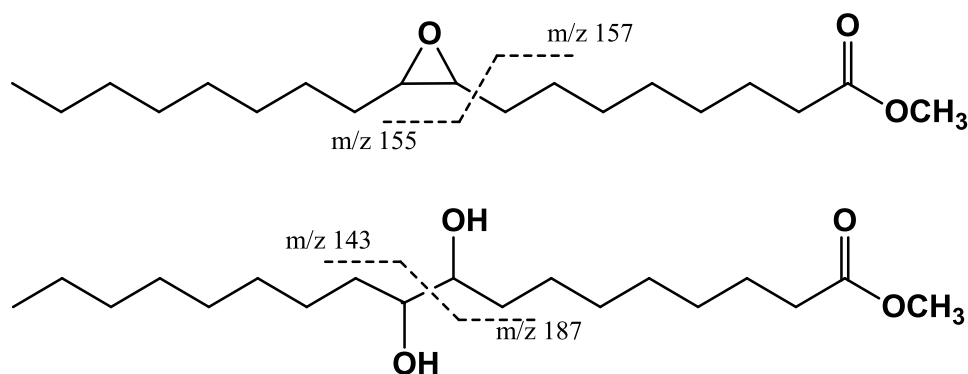


Fig.24– Principais produtos da reacção de oxidação do oleato de metilo com peróxido de hidrogénio catalisada pelo POM de Fe₄ realizada em 1,2-DCE.

Quanto à reacção de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE realizada com o POM BMn e também aquela em que foram alteradas as quantidades de substrato e catalisador não se verificou conversão nos produtos desejados e, por isso, os estudos subsequentes foram apenas efectuados para o POM Fe₄. Assim, os resultados apresentados de seguida dizem respeito somente à reacção de oxidação do oleato de metilo na presença deste último catalisador.

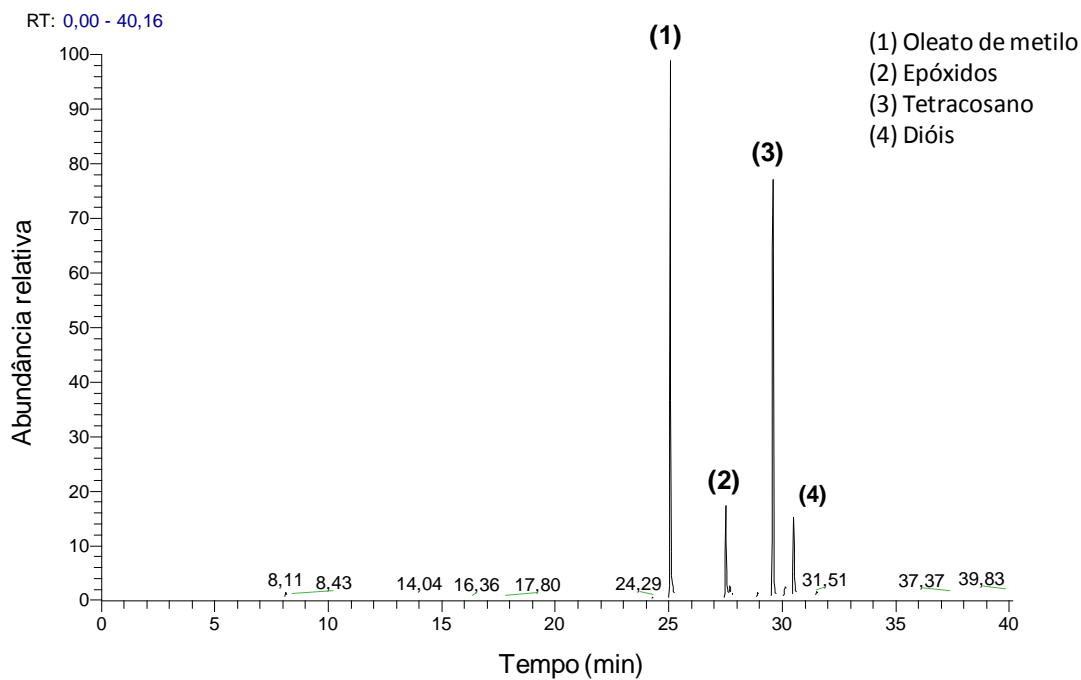


Fig. 25- Cromatograma de GC-MS da reacção de oxidação do oleato de metilo realizada em 1,2-DCE

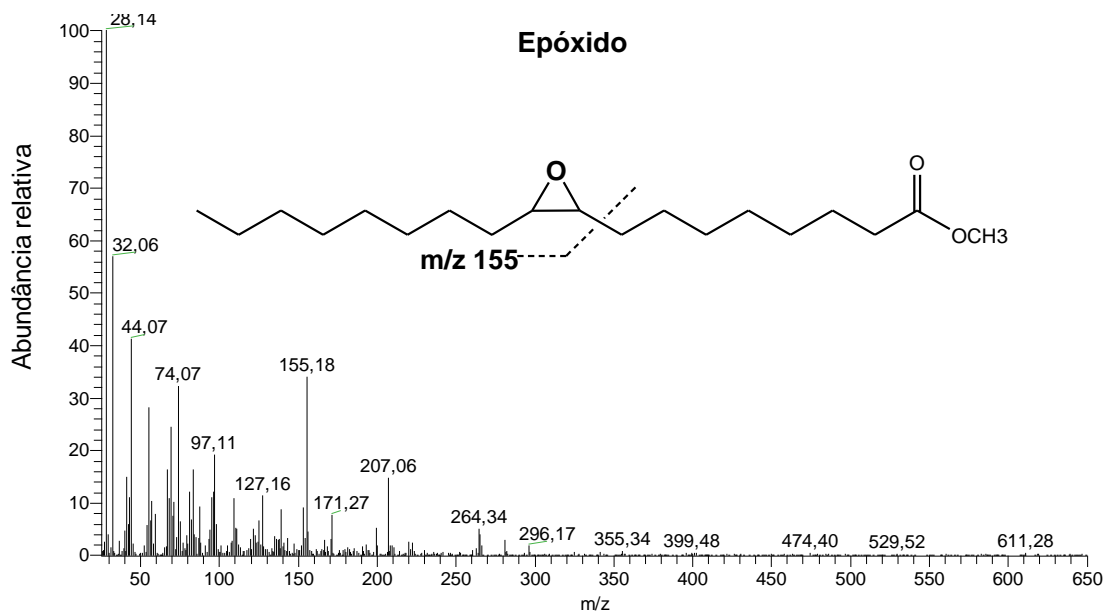


Fig. 26 – Espectro de massa do epóxido na oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE

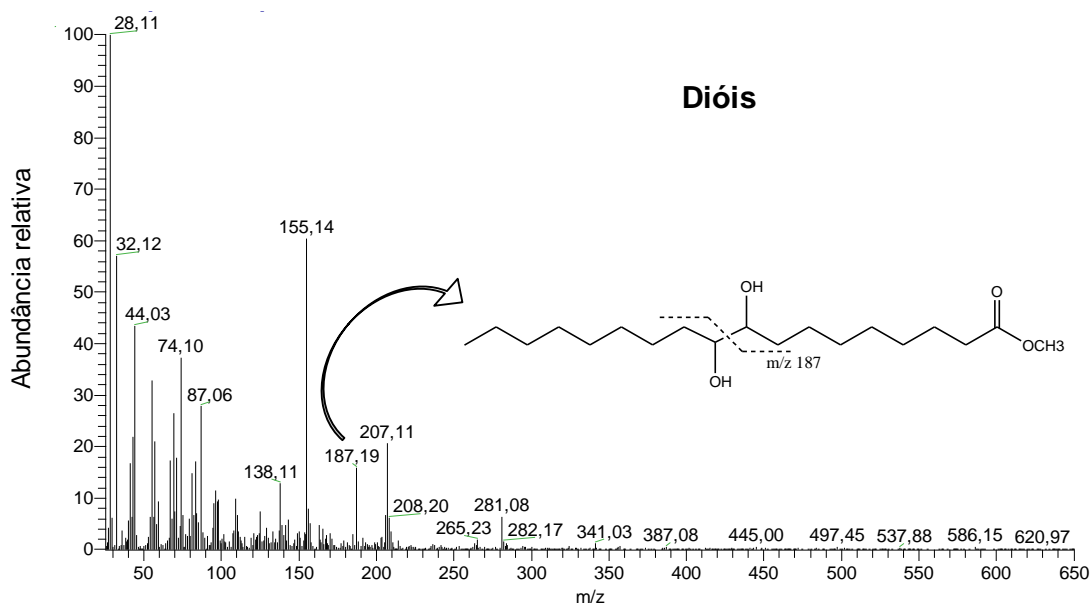


Fig. 27 - -Espectro de massa do diol na oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE

Pela observação do cromatograma relativo à monitorização da reacção em 1,2-DCE (figura 28) ao longo do tempo podemos ver a conversão do oleato de metilo em epóxidos e dióis. A linha a branco representa a conversão do oleato de metilo no tempo zero da reacção, ou seja, corresponde à alíquota retirada antes do início da reacção, cuja área do pico do substrato serviu de referência. As outras linhas, representadas a cores diferentes, dizem respeito às alíquotas retiradas nas horas seguintes.

A alteração dos valores das áreas dos diferentes picos não é, contudo, muito perceptível pela observação directa do cromatograma. No entanto, após a realização do tratamento dos dados relativos às áreas dos picos correspondentes ao oleato de metilo, aos epóxidos e aos dióis podemos tirar importantes conclusões no que diz respeito à evolução da reacção.

A evolução da reacção de oxidação do oleato de metilo durante 24 horas revelou o máximo de conversão logo após 1 hora de reacção, aproximadamente, demonstrando uma estabilização decorridas 8 horas.

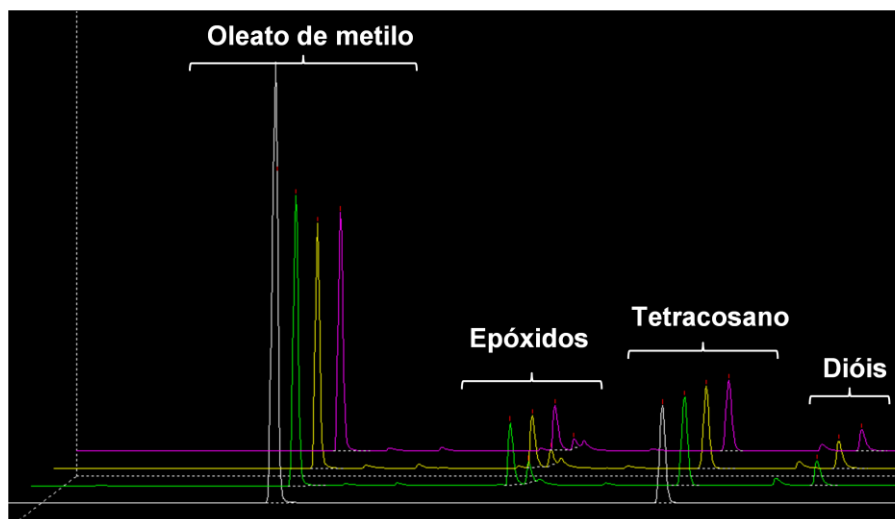


Fig. 28- Cromatogramas obtidos por GC-FID na monitorização da reacção de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE

Pensando que a degradação do peróxido de hidrogénio pode ocorrer ao longo do tempo de reacção, foram colocadas duas reacções a decorrer em paralelo, retirando alíquotas de 400 µl de cada reactor nos mesmos intervalos de tempo, mas sujeitando o segundo a uma nova adição de peróxido de hidrogénio após a primeira hora de reacção (nas figuras seguintes os pontos representados a preto dizem respeito aos valores de conversão anteriores à segunda adição de H_2O_2).

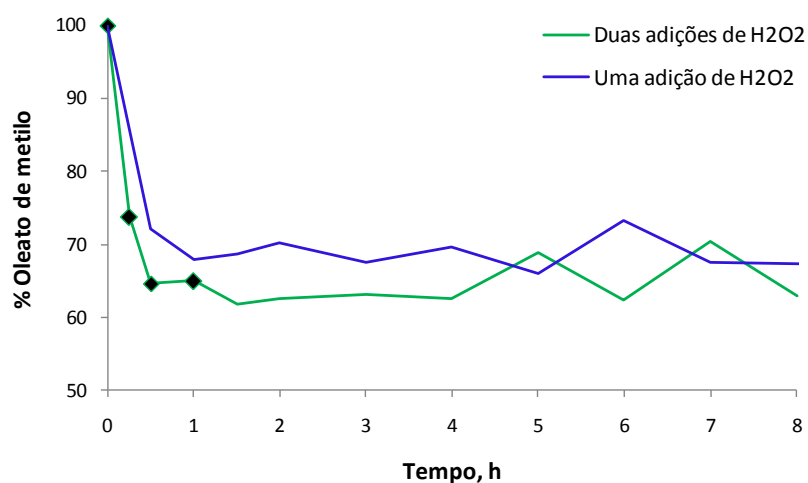


Fig. 29 – Percentagem de oleato de metilo na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo

Por análise da figura 29, que representa os valores da percentagem de oleato de metilo em 1,2-DCE ao longo de 8 horas de reacção, verificamos a diferença entre a reacção em que há uma nova adição de H_2O_2 ao fim de uma hora de reacção e aquela em que está presente apenas a quantidade inicialmente adicionada.

Tabela 4- Conversão do oleato de metilo na reacção de oxidação realizada em 1,2-DCE, ao longo do tempo

POM	Solvente	Tempo (h)	Conversão (%) sem nova adição de H_2O_2	Conversão (%) com nova adição de H_2O_2
Fe_4	1,2-DCE	0	0	0
		1	32	35
		2	30	38
		4	30	37
		8	33	37

Comparando os valores de conversão do oleato de metilo (tabela 4) podemos observar que, pelo facto de se realizar uma segunda adição de H_2O_2 ao sistema reaccional se registaram, de facto, valores ligeiramente superiores, sendo que o maior valor obtido foi de 38%, registado ao fim de 2 horas de reacção. Não podemos, no entanto, concluir que esta adição tenha afectado os valores de conversão, uma vez que este valor está bastante próximo do registado para a mesma reacção imediatamente antes da segunda adição de H_2O_2 .

Por conseguinte, verifica-se que a conversão do oleato de metilo está entre 30 e 40%, sendo estes os maiores valores registados ao fim de 1-2 horas de reacção.

De uma forma geral, podemos afirmar que o POM Fe_4 promoveu a conversão do éster metílico em epóxidos (figura 30) e dióis (figura 31) como produtos maioritários da reacção de oxidação do oleato de metilo.

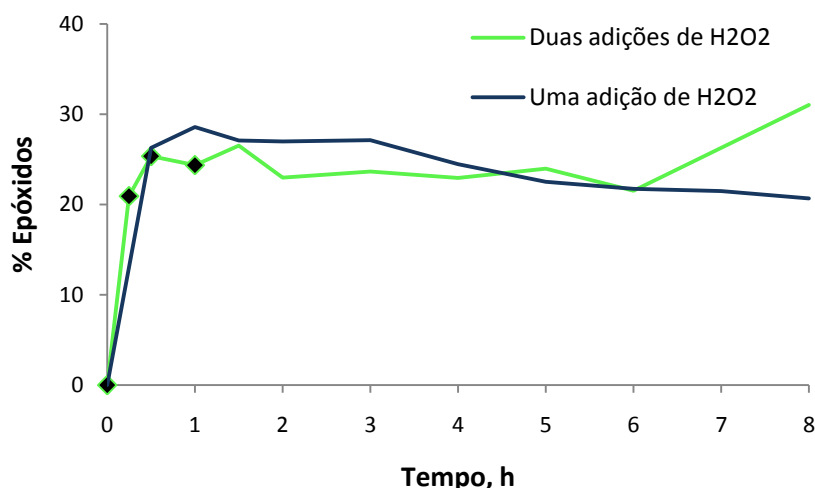


Fig. 30 – Percentagem de epóxidos presentes na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo

No que diz respeito à conversão do oleato de metilo em dióis (figura 31), ao fim de 3 horas de reacção registou-se um valor de aproximadamente 6%, tanto para a reacção em condições normais como para aquela em que se adicionou H_2O_2 após a primeira hora.

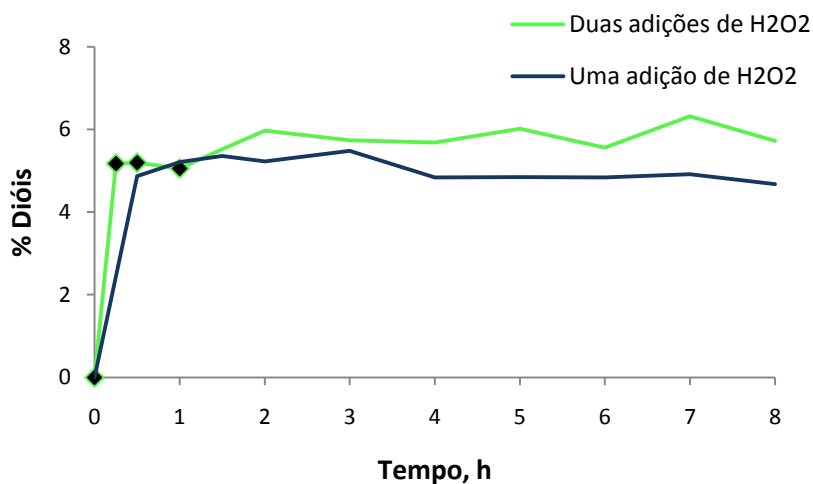


Fig. 31 - Percentagem de dióis presentes na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo

Não foi possível detectar a presença de hidroperóxidos em nenhuma das misturas reaccionais por GC-MS nem pela monitorização por GC-FID.

Posteriormente, no sentido de tentar obter maiores conversões do oleato de metilo, fizemos uma alteração às condições de reacção iniciais. Mas, utilizando

uma razão substrato / catalisador maior que a anterior, não ocorreram os resultados desejados.

4.2 Reacções de oxidação do oleato de metilo em meio aquoso

Os produtos representados na figura 31 foram obtidos nas reacções de oxidação do oleato de metilo utilizando como catalisador o POM Fe₄ na reacção em solução aquosa com H₂O₂ e sem H₂O₂.

Todos eles foram caracterizados por GC-MS. A sua identificação baseou-se nas características dos perfis de fragmentação MS dos produtos obtidos, a identificação dos fragmentos [M]⁺ e/ou [M-CH₃]⁺ e a intensidade dos picos característicos resultantes da clivagem em torno das posições substituídas -9,10 para os derivados oxidados do oleato de metilo (figura 32).

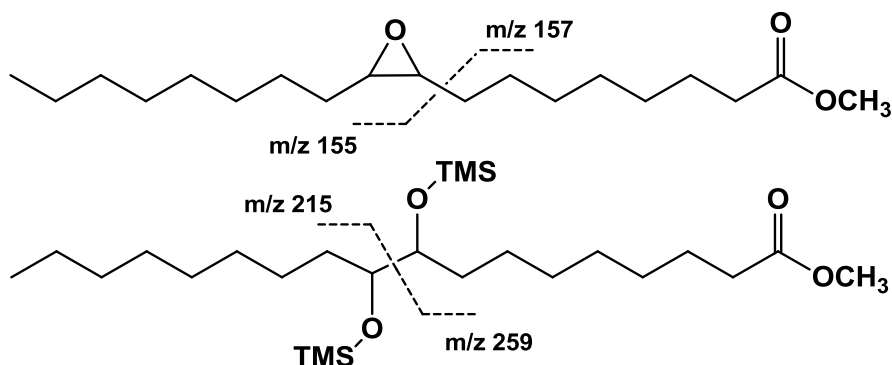


Fig. 32- Principais produtos da reacção de oxidação do oleato de metilo com peróxido de hidrogénio catalisada pelo POM de Fe₄ realizada em água, após sililação.

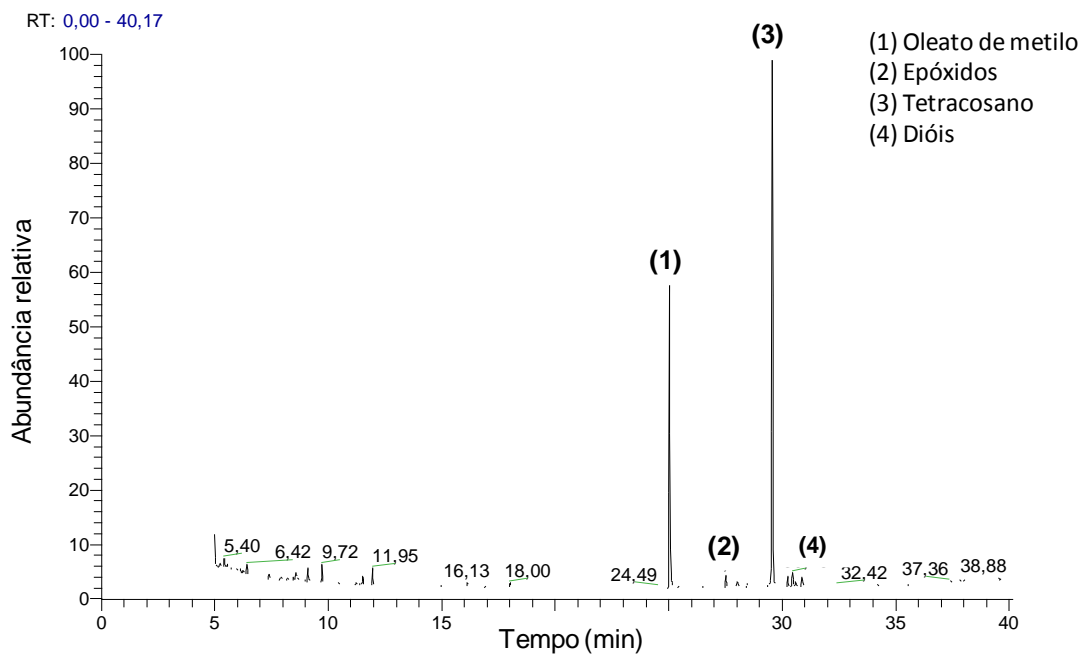


Fig. 33- Cromatograma de GC-MS da oxidação do oleato de metilo, realizada em água.

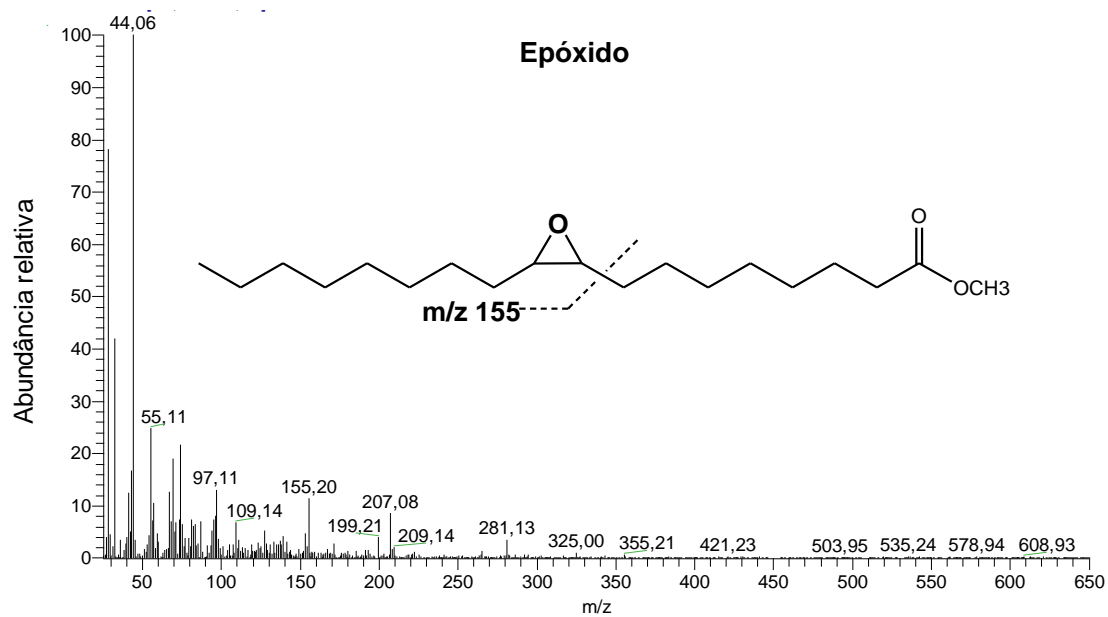


Fig. 34- Espectro de massa do epóxido na oxidação do oleato de metilo, realizada em água

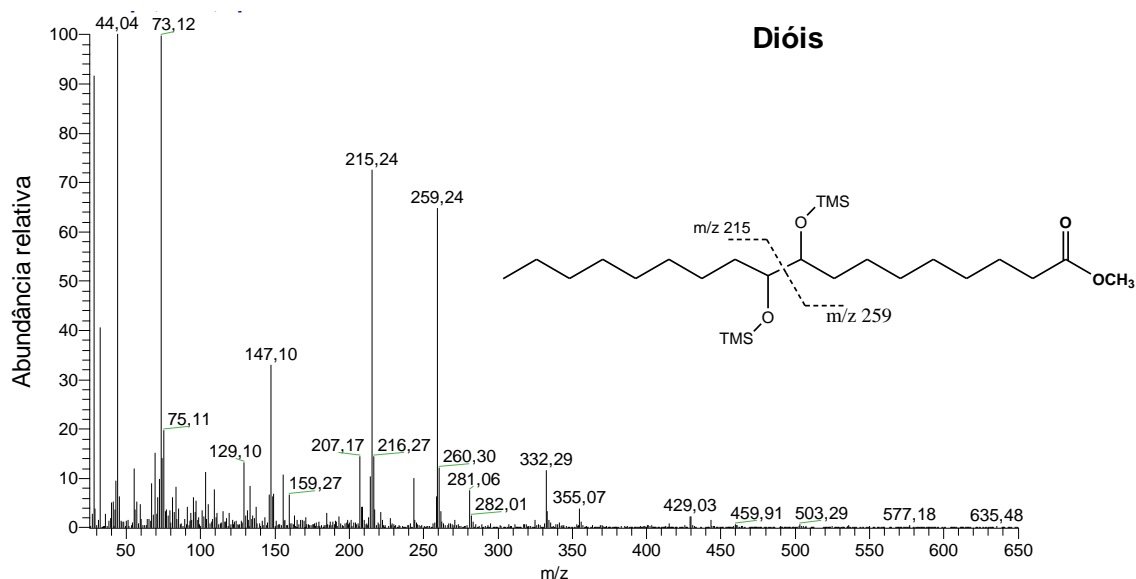


Fig. 35- Espectro de massa do diol siliado após oxidação do oleato de metilo, realizada em água

Quanto à reacção de oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE realizada com o POM BMn e também aquela em que foram alteradas as quantidades de substrato e catalisador não se verificou conversão nos produtos desejados e, por isso, os estudos subsequentes foram apenas efectuados para o POM Fe₄. Assim, os resultados apresentados de seguida dizem respeito somente à reacção de oxidação do oleato de metilo na presença deste último catalisador.

No caso das reacções ocorridas na presença de água foram colocados reactores distintos sob as mesmas condições, com excepção à presença do agente oxidante. Assim, para um dos reactores foi realizado o seguimento na presença de H₂O₂ e para o outro na ausência de H₂O₂.

Pela observação dos cromatogramas relativos à monitorização da reacção realizada em água ao longo do tempo, na presença de H₂O₂ (figura 36) e na ausência de H₂O₂ (figura 37) podemos ver a conversão do oleato de metilo em epóxidos e dióis. A linha a branco corresponde ao pico do oleato de metilo no tempo zero da reacção, ou seja, que diz respeito ao alíquota retirado antes do início da reacção, cuja área serviu de referência, tendo diminuído no decurso da reacção. As outras linhas, representadas a cores diferentes, dizem respeito aos alíquotas retirados nas horas seguintes.

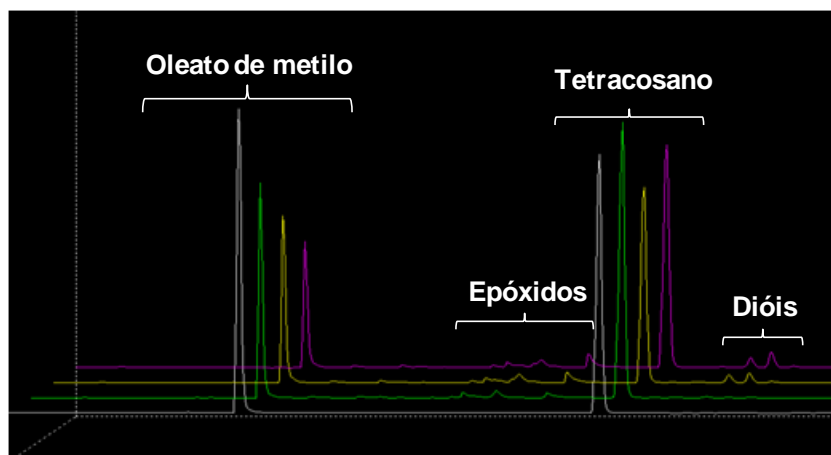


Fig. 36- Cromatogramas obtidos na monitorização por GC-FID da reacção de oxidação do oleato de metilo em água, na presença de H_2O_2 .

O seguimento da reacção de oxidação do oleato de metilo em água foi realizado durante um período de 48 horas. Pois, para ambos os casos, as reacções de oxidação do éster metílico revelaram-se bastante mais lentas do que as realizadas em 1,2-DCE.

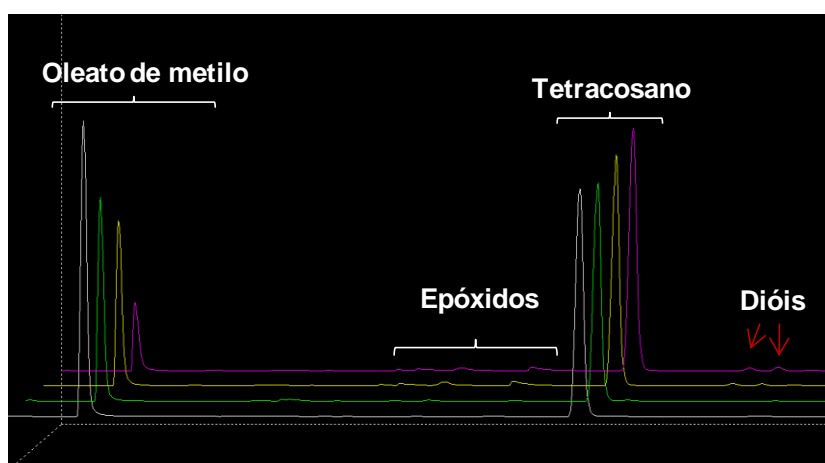


Fig. 37- Cromatogramas obtidos na monitorização por GC-FID da reacção de oxidação do oleato de metilo em água, na ausência de H_2O_2 .

De uma forma grosseira por observação dos picos dos cromatogramas, vimos que a conversão do substrato parece ter sido superior no caso da reacção decorrida na ausência de H_2O_2 , uma vez que existe uma diminuição superior da altura do pico correspondente ao oleato de metilo.

Após o tratamento dos dados das áreas dos picos obtidos na monitorização de ambas as reacções pudemos confirmar o facto anteriormente observado.

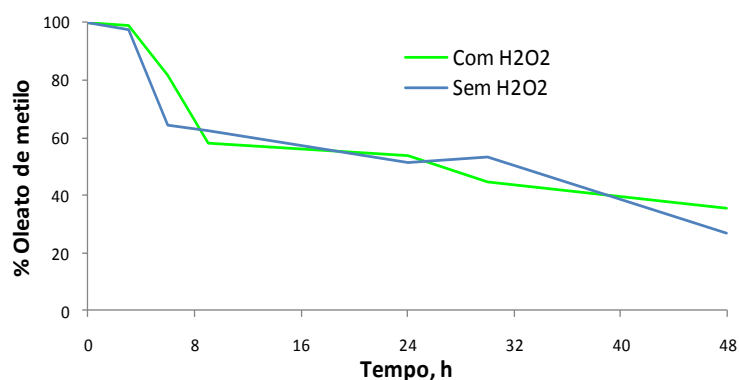


Fig. 38- Percentagem de oleato de metilo presente nas reacções em meio aquoso, na presença e na ausência de H₂O₂ durante 48 horas.

Por análise da figura 38, que representa os valores da percentagem do oleato de metilo em água ao longo de 48 horas de reacção, verificamos a diferença entre as reacções decorridas em presença e ausência de peróxido de hidrogénio.

Tabela 5- Conversão do oleato de metilo ao longo do tempo na reacção ocorrida em água

POM	Solvente	Tempo reacção (h)	Conversão (%) na presença de H ₂ O ₂	Conversão (%) na ausência de H ₂ O ₂
Fe ₄	Água	0	0	0
		5	36	36
		10	42	38
		24	47	48
		48	65	75

Comparando os valores de conversão do oleato de metilo das duas reacções (tabela 5) podemos observar o valor de conversão mais elevado se registou na ausência de H₂O₂, cerca de 75% ao fim de 48 horas.

Contudo, apesar do registo dos 75%, e uma vez que até às 24 horas não há diferença que permita fazer uma distinção concreta de qual o melhor ou pior sistema, será prematuro distingui-los. Por conseguinte, verifica-se que os maiores

valores de conversão do oleato de metilo nas reacções efectuadas em água estão entre os 65 e 75%.

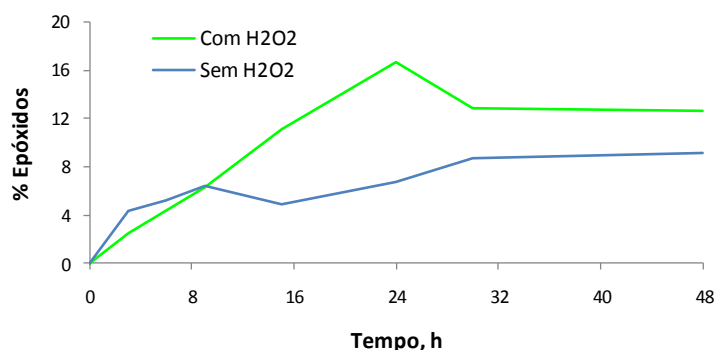


Fig. 39 – Percentagem de epóxidos nas reacções realizadas em meio aquoso, ao longo do tempo

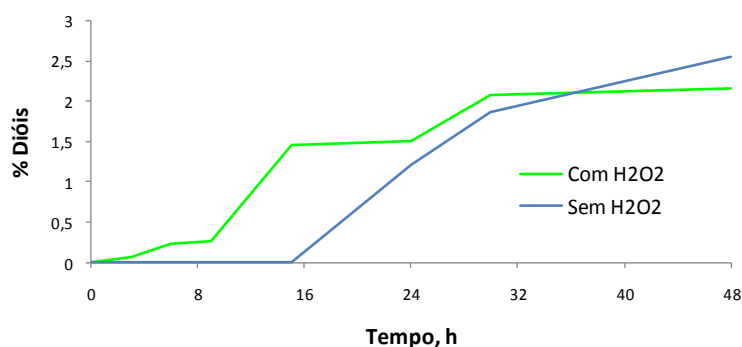


Fig. 40 - Percentagem de dióis nas reacções realizadas em meio aquoso, ao longo do tempo

De uma forma geral, podemos afirmar que o POM Fe₄ promoveu a conversão do éster metílico em epóxidos (figura 38) e dióis (figura 39) como produtos maioritários da reacção de oxidação do oleato de metilo em água.

Apesar dos elevados valores de conversão observados, a análise por GC-MS das misturas reaccionais revelou a formação de quantidades muito reduzidas de dióis, cerca de 2,5%, e de epóxidos, cerca de 9-17%, após 48 horas de reacção (figuras 39 e 40).

Isto significa que podem ter-se formado quantidades consideráveis de outros produtos, provavelmente hidroperóxidos, no decorrer das reacções de oxidação.

4.3 Detecção de hidroperóxidos pelo método Fox

Uma vez que não foi possível detectar a presença de hidroperóxidos por GC-MS, estes foram quantificados nas amostras de cada uma das reacções pelo método FOX (alaranjado de xilenol). Para fins comparativos foram aplicadas as mesmas medidas às reacções efectuadas em 1,2-DCE.

Os valores obtidos pelo método FOX indicam a presença de hidroperóxidos em todas as misturas reaccionais. A oxidação do oleato de metilo em 1,2-DCE (figura 41) revelou um valor máximo de cerca de 7-8% de hidroperóxidos no meio orgânico após 1 hora.

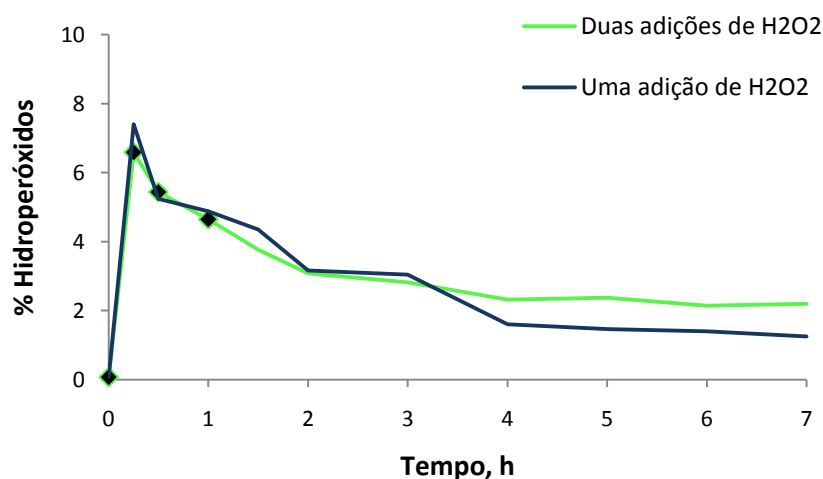


Fig. 41 – Percentagem de hidroperóxidos presente na reacção em 1,2-DCE, ao longo do tempo

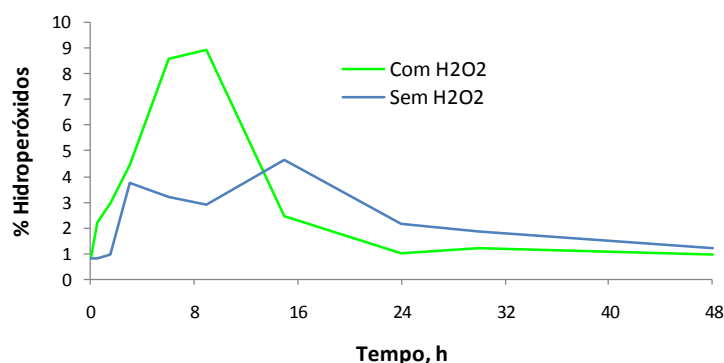


Fig. 42 – Percentagem de hidroperóxidos presente na reacção em meio aquoso, ao longo do tempo

Em meio aquoso o maior valor de hidroperóxidos registado foi de cerca de 10%, na presença de H_2O_2 após 10 horas (figura 42). Depois dos máximos registados, o conteúdo em hidroperóxidos decresce rapidamente, indicando a sua degradação / conversão no meio reaccional.

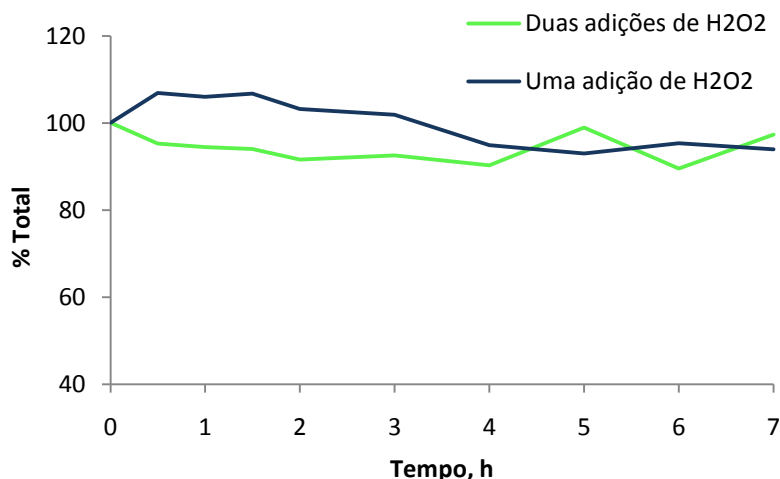


Fig. 43 – Quantidades totais de produtos e de reagentes detectados nas reacções em 1,2-DCE, ao longo do tempo

Apesar de nas reacções realizadas em meio orgânico a soma das espécies detectadas - oleato de metilo + epóxidos + dióis+ hidroperóxidos - estar próxima de 100%, no caso dos sistemas que ocorreram em meio aquoso a soma das quantidades de produtos detectados, incluindo hidroperóxidos, está muito abaixo dos 100% (figura 44).

Isto pode dever-se à formação de estruturas oligoméricas do oleato de metilo em meio aquoso. O tipo de reacções lentas e bastante extensas decorridas em meio aquoso podem ser factores importantes para se gerar este tipo de produtos.

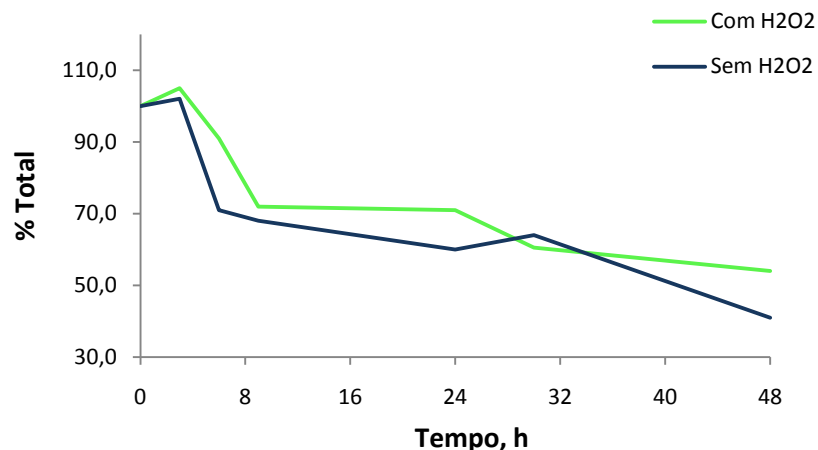


Fig. 44- Quantidades totais de produtos e de reagentes detectados em meio aquoso na reacção em água, ao longo do tempo

4.4 Reacção de oxidação do oleato de metilo com outros POMs

O primeiro catalisador a ser testado foi o POM SiFe, uma vez que foi aquele que tinha exibido maiores valores de conversão do oleato de metilo nos estudos anteriormente realizados.

No entanto quando se procedeu à monitorização da reacção de oxidação observámos, através dos picos característicos, uma conversão muito pouco significativa em epóxidos. Já a existência de dióis só se começou a observar após 6 horas reacção e de forma muito ténue.

Além da dificuldade em obter epóxidos e dióis não prosseguimos o estudo com este POM SiFe uma vez verificada a incoerência da quantidade de H_2O_2 utilizada aquando os estudos previamente realizados. Tendo-se prosseguido com o estudo da eficiência do POM Fe4.

Depois dos estudos realizados com o POM Fe4 testámos o POM $TBA_4BW_{11}Mn(H_2O)O_{39} \cdot 2H_2O$ como catalisador na reacção de oxidação do oleato de metilo, seguindo as mesmas condições aplicadas anteriormente. Neste caso não se detectou a formação de epóxidos e dióis no meio reaccional.

4.5 Reacção de oxidação do oleato de metilo em micro-ondas

A reacção de oxidação do oleato de metilo com os POMs $\text{TBA}_6[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]$ e $\text{TBA}_4\text{BW}_{11}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em micro-ondas durante 2 horas não revelou conversão em epóxidos e dióis. Então as reacções foram sujeitas a micro-ondas por um período de tempo maior, 4 horas, no entanto não se identificou a existência dos produtos pretendidos.

4.6 Cálculo do factor de resposta do oleato de metilo

O factor de resposta do oleato de metilo foi calculado experimentalmente, por GC-FID, uma vez que foi o equipamento utilizado para fazer a monitorização de todas as reacções e da medição das áreas correspondentes dos picos. Este foi determinado com o objectivo de tentar corrigir a diferença da resposta apresentada pelo equipamento relativamente ao padrão interno utilizado (tetracosano) relativamente ao oleato de metilo. Na figura. 45 podem ver-se os cromatogramas obtidos na determinação do factor de resposta do oleato de metilo. Em todos os cálculos realizados para a determinação da percentagem de conversão do oleato de metilo em epóxidos, dióis e hidroperóxidos foi considerado o valor do seu factor de resposta obtido experimentalmente através da relação entre a área do pico referente ao composto e a área do padrão interno, neste caso o tetracosano, e a massa (mg) (figura 46).

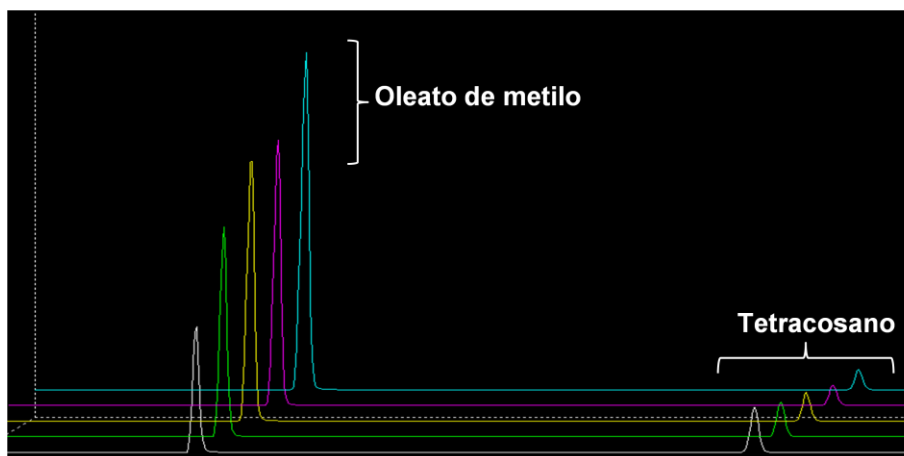


Fig. 45 - Cromatogramas obtidos por GC-FID para o cálculo do factor de resposta do oleato de metilo

O factor de resposta foi calculado apenas para o oleato de metilo devido à inexistência de padrões que o permitissem fazer para os epóxidos e dióis identificados. Assim, e uma vez que se tratam de compostos semelhantes, foi utilizado o mesmo valor obtido experimentalmente para o factor de resposta (FR) em todos os cálculos subsequentes.

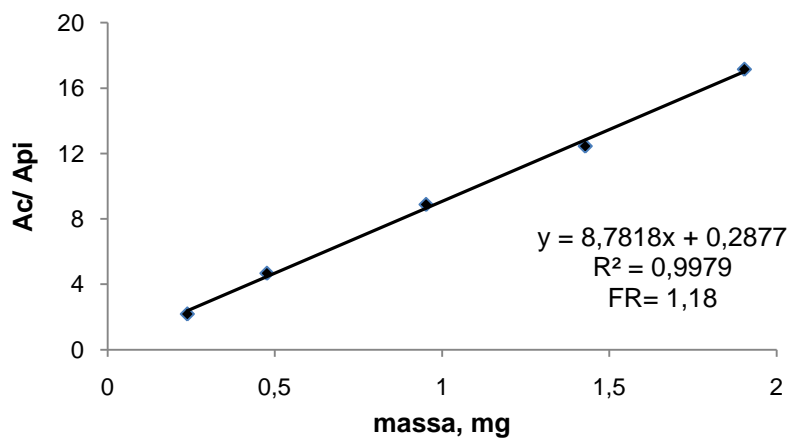


Fig. 46 – Cálculo do factor de resposta do oleato de metilo utilizado nas reacções de oxidação com POM



CAPÍTULO 5

5. Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho foi possível testar várias condições reacionais para a oxidação do oleato de metilo, usando polioxometalatos (POMs) como catalisadores. De facto, procedeu-se à oxidação do oleato de metilo em 1,2-dicloroetano (1,2-DCE), usando peróxido de hidrogénio aquoso como oxidante; realizaram-se ainda alguns ensaios de oxidação do oleato de metilo em meio aquoso, recorrendo à formação de micelas, tanto na ausência como na presença de peróxido de hidrogénio; por último, testou-se o sistema em 1,2-DCE, mas fazendo a reacção de oxidação do oleato de metilo recorrendo ao aquecimento com micro-ondas.

Os POMs testados, tanto de estrutura de tipo sanduíche, como de estrutura de tipo Keggin substituídos por metais de transição, funcionam como catalisadores ou como precursores catalíticos, tendo sido obtidos como principais produtos de reacção de oxidação do oleato de metilo os correspondentes epóxidos e dióis. Formaram-se ainda, embora em menores quantidades, hidroperóxidos do oleato de metilo.

As análises por GC-MS permitiram caracterizar os epóxidos e os dióis formados a partir do oleato de metilo, enquanto a determinação de hidroperóxidos foi realizada pelo método Fox. As determinações por espectrofotometria de UV-vis indicaram a sua presença nas reacções de oxidação em 1,2-DCE e em água.

Um importante desafio foi a utilização de água como solvente e, na sequência deste trabalho, a ocorrência de transformações oxidativas do oleato de metilo na ausência de H_2O_2 . Embora muito mais lenta do que a reacção realizada em 1,2-DCE, a reacção de oxidação em meio aquoso revelou valores interessantes de conversão. Curiosamente, a maior percentagem de conversão do oleato de metilo foi observada na ausência de H_2O_2 , obtendo-se cerca de 75% após 48 h de reacção.

No sistema em 1,2-DCE a maior conversão em epóxidos e dióis foi de cerca de 40% ao fim de 2 horas de reacção e, com uma segunda adição de

H₂O₂, não foi possível melhorar os resultados, talvez devido à degradação do POM.

Nas reacções em meio aquoso e apesar dos elevados valores de conversão registados para o oleato de metilo, a análise por GC-MS das misturas reaccionais demonstrou a formação de pequenas quantidades de epóxidos e dióis. Este facto sugeriu a formação de outros produtos durante o processo de oxidação, nomeadamente os hidroperóxidos, que foram posteriormente quantificados pelo método FOX.

Apesar de, nas reacções de oxidação realizadas em meio orgânico, a soma das espécies identificadas (oleato de metilo + epóxidos + dióis + hidroperóxidos) ficar perto dos 100%, em meio aquoso a quantidade total de produtos detectados ficou muito aquém dos 100%. Isto pode dever-se à formação de estruturas oligoméricas no meio aquoso, cuja formação pode ser favorecida pelo tipo de reacção, muita lenta e com produção de hidroperóxidos, solúveis em água, o que poderá facilitar a polimerização.

Em geral, os resultados obtidos ao longo deste trabalho revelam conversões mais elevadas do oleato de metilo em meio aquoso, comparando com o meio orgânico, obtendo-se valores idênticos na presença e na ausência de H₂O₂.

Estes resultados estão de acordo com os anteriormente registados em estudos de oxidação com Fe²⁺ como catalisador. O facto de esse ião metálico existir no POM que apresentou melhores resultados neste trabalho pode estar relacionado. No entanto, a utilização do POM parece aumentar a eficiência da reacção, pois a oxidação do ácido oleico pelo sistema de Fenton só foi observada após algumas semanas de reacção.

No futuro, a presença de estruturas oligoméricas nos dois sistemas deverá ser confirmada através da análise por ESI-MS. Além disso, seria interessante testar o mesmo tipo de reacções com outros ésteres metílicos, nomeadamente o linoleato de metilo e o linolenato de metilo, assim como com os seus ácidos livres (ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolénico),

respectivamente. Seria ainda bastante importante verificar se ocorre degradação dos POMs durante as reacções de oxidação ou se a temperatura usada leva à rápida dismutação do H_2O_2 , contribuindo para os resultados obtidos após adição de mais peróxido de hidrogénio no caso do sistema orgânico. O papel do oxigénio nas reacções em meio aquoso deverá ser elucidado, uma vez que os resultados com e sem peróxido de hidrogénio mostraram ser perfeitamente sobreponíveis.



BIBLIOGRAFIA

Bibliografia

1. Kamm, B., Kamm, M., Biorefinery – Systems. Chem. Biochem, 2004. 18(1): 1–6.
2. Sandun, F., Chauda, C., Naveen M., Biorefineries: Current Status, Challenges and Future Direction. En. & Fuels, 2006. 20:1727-1737.
3. Meier, Michael A. R., Metzger, J. O., Schubert, Ulrich S., Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. Chem. Soc. Rev., 2007. 36: 1788-1802.
4. Metzger, J.O., Bornscheuer, U., Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. App. Microb. and Biotech., 2006. 71: 13-22.
5. Biermann, U., Lang S., Lühs, W., Machmüller G., Metzger, J. O., Rüscher, Gen Klaas M., Schäfer, H. J., Schneider, M. P., New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. Angew. Chem. Int. Ed., 2000. (39): 2206-2224.
6. Jumat, S. N. S., Emad, Y., Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals. Arabian J. of Chem, 2010: 1-11.
7. Scrimgeour, C., Chemistry of Fatty Acids, in Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 2005, John Wiley & Sons, 2005.
8. Vieira, I.C.M.S.S., Tese de Doutorado. 2005, Universidade de Aveiro.
9. Xie, H.L., Zhou, C.H., Du, Z.X., Min, E.Z., Ge, Z.H., X.N. Li, A Review on Heterogeneous Solid Catalysts and Related Catalytic Mechanisms for Epoxidation of Olefins with H₂O₂. Chem. Biochem. Eng. Q., 2008. 22.
10. Kamm, B., Kamm, M., Biorefineries – Industrial Processes and Products, ed. W. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Vol. 1. 2006.
11. Kamm, B., Kamm M., Biorefinery Systems – An Overview, in Biorefineries – Industrial Processes and Products, ed. W. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Vol. 2. 2006.
12. Sandun, F., Chauda, C., Naveen M., Current status, challenges, and future direction. J Energ F., 2006. 20 (34): p. 1727-1737.
13. Kamm, B., Kamm, M., Industrial Development and Application of Biobased Oleochemicals, in Biorefineries - Industrial Processes and Products, d. W. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Vol. 2. 2006.
14. Belgacem, M.N.G., A., Materials from Vegetable Oils: Major Sources, Properties and Applications, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources 2008.
15. Carlsson, A.S., Plant oils as feedstock alternatives to petroleum - A short survey of potential oil crop platforms. Biochimie, 2009. 91(6): 665-670.
16. Gunstone, F.D., The Chemistry of Oils and Fats, ed. B.P. Ltd. 2004.
17. Kamm B., Kamm M., Gruber, P. R., An Overview, In Biorefineries-Industrial Processes and Products, ed. B. Kamm, P.R. Gruber, and M. Kamm. 2006, Weinheim: Wiley-VCH.

18. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Available from: <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>, em Dezembro de 2010.
19. Sandun, F., Chauda, C., Naveen M., Current status, challenges, and future direction. *J Energ Fuel*, 2006. 20 (34): p. 1727-1737.
20. Jean-Paul, L., Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biof., Bioprod. and Bioref.*, 2007. 1(1): 39-48.
21. Metzger, J. O., Bornscheuer, U., Fats and oils as renewable feedstock for chemistry. *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, 2009(111): 865-876.
22. Agriculture:, U.S.D., Oilseeds: World Markets and Trade Monthly Circular.
23. John M. D., Sten S., Allan G. G., Anders S. C., High-value oils from plants. *Plant J.*, 2008. 54(4): p. 640-655.
24. Solomons, T.W., *Lipids in Organic Chemistry*, I. John Wiley & Sons, 2004.
25. Bornscheuer, J.O.M.U., Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Appl Microb. Biot.*, 2006(71): p. 13-22.
26. Belgacem, M., Gandini, A., *Materials from Vegetable Oils: Major Sources, Properties and Applications*, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier 2008.
27. Scrimgeour, C., *Chemistry of Fatty Acids*, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 2005, John Wiley & Sons, 2005.
28. Scrimgeour, C., *Chemistry of Fatty Acids*, S.C.R. Institute, Editor: Dundee, Scotland.
29. Available from: www.lipidlibrary.co.uk, em Dezembro de 2010.
30. Solomons, T.W., *Lipids in Organic Chemistry*, I. John Wiley & Sons, 2004.
31. Köckritz, A.M., Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008. 110 p. 812–824.
32. Nouredini, D.H., V. Medikonduru, A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids. *JAOCS*, 1998. 75(12).
33. Encinar, J. M., Rodriguez, J.J., Tejedor, A., Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. Oils with Ethanol. *Energy & F.* 2002, 16: 443-450.
34. Martin H.F.S., Relationship of variables affecting separation following transesterification of vegetable oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009 (111): 499–504.
35. Zinaida P., Pai, T.B.K., Mattsat, Y. V., Parmon, V.N., Catalytic oxidation of fatty acids. I. Epoxidation of unsaturated fatty acids. *React Kinet Catal Lett*, 2009. (98): 1-8.
36. Kamm, B., Kamm M., *New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry*, in *Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, Weinheim: Wiley-VCH. 2006.
37. Rios, L.A., Tese de Doutorado. 2003

38. Frankel, E.N., Lipid Oxidation: Mechanisms, Products and Biological Significance. JAOCS, 1984. 61(12).
39. Frankel, E.N., Lipid oxidation. Pray. Lipid Res., 1980. 19: 1-22.
40. April, R., Kelly, D.G.H., Lipase-Catalyzed Synthesis of Polyhydric Alcohol-Poly(ricinoleic acid) Ester Star Polymers. J. of Applied Pol. Sci., 2006. 101: 1646-1656.
41. Anastas, N.E., Green Chemistry: Principles and Practice. The Royal Soc. of Chem., 2009(39): 301-312.
42. Pedagogia da Química Verde. 2008, em Novembro de 2010.
43. Rossi, L.M., II Escola de Verão em Química Verde. 2008.
44. Martins, R.R.L., Tese de Mestrado. 2000, Universidade de Aveiro.
45. Gonsalves, A.M.A.R., Pereira, M. M, Serra, A. C., Johnstone, R. A. W., Nunes, M. L. P. G., J. Chem. Soc, 1994(2053).
46. Neumann, R., Transition Metals for Organic Synthesis. Wiley-VCH, Weinheim, 1998: p. 331.
47. Pope, D.E.K, J. Am. Chem. Soc, 1984(106): 2737.
48. Veloso, C.O., Monteiro, J. L. F, Anais do 12º congresso Brasileiro de Catálise. 2003.
49. Simões, M.M.Q., Tese de Doutorado. 2000, Universidade de Aveiro.
50. Ryoji, N.M.A., Kazuhiko S., Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. Chem. Commun., 2003: 1977.
51. Noyori, R.M.A., Sato, K., Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide. Chem. Commun., 2003.
52. Sousa, A.C.E., Tese de Doutorado. 2010, Universidade de Aveiro.
53. Neumann, R.A.M.K., Juwiler, D., Miller, H., Gara, M. Catalytic oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by sandwich type transition metal substituted polyoxometalates. J. of Molec. Cat., 1997(117).
54. Kozhevnikov, I.V., New catalysts for cleaner organic synthesis, C. Technology, Editor, University of Liverpool.
55. Gamelas, J.A.C., Santos, I.C.M.S.S, Balula, M.S., Boletim da Sociedade Portuguesa de Química. 2003.
56. Mizunoa, N., K.Y., Keigo, K., Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. Coord. Chem. Rev., 2005. 249: 1944-1956.
57. Bashar, M.A., Jumat, S., Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. J. of App. Sciences, 2010. 10(15): p. 1545-1553.
58. Bou, R.C., Tres, A., Decker, E.A., Guardiola, F., Determination of hydroperoxides in foods and biological samples by the ferrous oxidation–xylene orange method: A review of the factors that influence the method's performance. Anal. Bioch., 2008 (377): 1 - 15.

59. Fisher, R. W., Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, B.Cornils e W. A. Herrmann (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 1996, 1, 430.
60. R. Saladino, V. Neri, A. R. Pelliccia e E. Mincione, Tetrahedron, 2003, 59, 7403.
61. Villaverde, J.J., Silvestre, A.J.D. Biomimetic Oxidation and functionalization of fatty acids. ERA NOEL, Internal Report for the First Year, 2010: 29-39.

